

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006735

International filing date: 30 March 2005 (30.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-342471
Filing date: 26 November 2004 (26.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 1 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 4 2 4 7 1

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

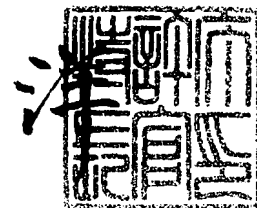
J P 2 0 0 4 - 3 4 2 4 7 1

出 願 人
Applicant(s): 株式会社ユアサコーポレーション

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PC16-113YU
【提出日】 平成16年11月26日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿 殿
【国際特許分類】 B60S 5/02
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション内
 【氏名】 奥山 良一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション内
 【氏名】 山本 好浩
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション内
 【氏名】 元井 昌司
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コーポレーション内
 【氏名】 芦田 勝二
【特許出願人】
 【識別番号】 000006688
 【氏名又は名称】 株式会社 ユアサ コーポレーション
 【代表者】 神保 徳三郎
【代理人】
 【識別番号】 100127513
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 松本 悟
 【電話番号】 03-3272-1711
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004-107932
 【出願日】 平成16年 3月31日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 214799
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0308055

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

燃料電池自動車に搭載した水素貯蔵容器に水素を供給する水素供給手段と、前記水素供給手段に供給するための水素を含むガスを製造する水素製造装置とを少なくとも備えてなる水素供給システムにおいて、前記水素製造装置が、有機物を含む燃料を分解して水素を含むガスを製造するものであり、隔膜、前記隔膜の一方の面に設けた燃料極、前記燃料極に有機物と水を含む燃料を供給する手段、前記隔膜の他方の面に設けた酸化極、前記酸化極に酸化剤を供給する手段、燃料極側から水素を含むガスを発生させて取り出す手段を備えてなることを特徴とする水素供給システム。

【請求項 2】

前記水素製造装置が、水素製造装置を構成する水素製造セルから外部に電気エネルギーを取り出す手段及び前記水素製造セルに外部から電気エネルギーを印加する手段を有しない開回路であることを特徴とする請求項 1 に記載の水素供給システム。

【請求項 3】

前記水素製造装置が、前記燃料極を負極とし前記酸化極を正極として外部に電気エネルギーを取り出す手段を有することを特徴とする請求項 1 に記載の水素供給システム。

【請求項 4】

前記水素製造装置が、前記燃料極をカソードとし前記酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを印加する手段を有することを特徴とする請求項 1 に記載の水素供給システム。

【請求項 5】

前記水素製造装置において前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が $200 \sim 1000$ mV であることを特徴とする請求項 1 に記載の水素供給システム。

【請求項 6】

前記水素製造装置において前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が $300 \sim 800$ mV であることを特徴とする請求項 2 に記載の水素供給システム。

【請求項 7】

前記水素製造装置において前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が $200 \sim 600$ mV であることを特徴とする請求項 3 に記載の水素供給システム。

【請求項 8】

前記水素製造装置において前記取り出す電気エネルギーを調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 3 又は 7 に記載の水素供給システム。

【請求項 9】

前記水素製造装置において前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が $300 \sim 1000$ mV であることを特徴とする請求項 4 に記載の水素供給システム。

【請求項 10】

前記水素製造装置において前記印加する電気エネルギーを調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 4 又は 9 に記載の水素供給システム。

【請求項 11】

前記水素製造装置において前記燃料極と前記酸化極との間の電圧を調整することにより、前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の水素供給システム。

【請求項 12】

前記水素製造装置において前記酸化剤の供給量を調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の水素供給システム。

【請求項 13】

前記水素製造装置において前記酸化剤の濃度を調整することにより、前記燃料極と前記

酸化極との間の電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の水素供給システム。

【請求項 14】

前記水素製造装置において前記有機物と水を含む燃料の供給量を調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の水素供給システム。

【請求項 15】

前記水素製造装置において前記有機物と水を含む燃料の濃度を調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載の水素供給システム。

【請求項 16】

前記水素製造装置の運転温度が 100℃以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載の水素供給システム。

【請求項 17】

前記運転温度が 30 ～ 90℃であることを特徴とする請求項 16 に記載の水素供給システム。

【請求項 18】

前記水素製造装置の燃料極に供給する前記有機物がアルコールであることを特徴とする請求項 1 ～ 17 のいずれか一項に記載の水素供給システム。

【請求項 19】

前記アルコールがメタノールであることを特徴とする請求項 18 に記載の水素供給システム。

【請求項 20】

前記水素製造装置の酸化極に供給する前記酸化剤が酸素を含む気体又は酸素であることを特徴とする請求項 1 ～ 19 のいずれか一項に記載の水素供給システム。

【請求項 21】

前記水素製造装置の酸化極に供給する前記酸化剤が過酸化水素を含む液体であることを特徴とする請求項 1 ～ 19 のいずれか一項に記載の水素供給システム。

【請求項 22】

前記水素製造装置の隔膜がプロトン導電性固体電解質膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 21 のいずれか一項に記載の水素供給システム。

【請求項 23】

前記プロトン導電性固体電解質膜がパーフルオロカーボンスルホン酸系固体電解質膜であることを特徴とする請求項 22 に記載の水素供給システム。

【請求項 24】

前記水素製造装置の燃料極の触媒が白金－ルテニウム合金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする請求項 1 ～ 23 のいずれか一項に記載の水素供給システム。

【請求項 25】

前記水素製造装置の酸化極の触媒が白金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする請求項 1 ～ 24 のいずれか一項に記載の水素供給システム。

【請求項 26】

前記水素製造装置に前記有機物と水を含む燃料の循環手段を設けたことを特徴とする請求項 1 ～ 25 のいずれか一項に記載の水素供給システム。

【請求項 27】

前記水素製造装置に前記水素を含むガスに含まれる二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収部を設けたことを特徴とする請求項 1 ～ 26 のいずれか一項に記載の水素供給システム。

【書類名】明細書

【発明の名称】水素供給システム

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池自動車に搭載した水素貯蔵容器に水素を供給するための水素供給システムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

現在、環境問題、資源問題等に対する対策から、燃料電池自動車の開発が活発に行われている。燃料電池自動車としては、水素ガスや水素貯蔵合金の形態の水素を貯蔵した容器を搭載した燃料電池自動車が開発されているが、その普及にあたっての大きな課題は、水素供給インフラの整備である。すなわち、自由に走行する燃料電池自動車に対して、いかに広域の水素供給インフラを整備するかといった課題がある。そこで、水素供給ステーションにて都市ガスないし液体燃料（脱硫ナフサ、ガソリン、灯油、軽油、メタノール等）を改質装置により水蒸気改質して水素を製造し、これを水素貯蔵タンクに貯蔵しておき、この水素を燃料電池自動車に搭載した水素貯蔵容器に供給するシステムが、都市ガス配管網、給油スタンド等の既設インフラを最大限利用できるというメリットがあるために、最も多く開発されている（例えば、特許文献1～4参照）。

しかしながら、上記の水素供給システムは、改質装置が高価であり、また、装置サイズが大きく、あるいは、装置の保守・運転が複雑で高度の技術を必要とする、等の問題がある。

【特許文献1】特開2002-315111号公報

【特許文献2】特開2002-337999号公報

【特許文献3】特開2003-118548号公報

【特許文献4】特開2004-79262号公報

【0003】

また、改質装置としては、上記燃料のうち、改質温度の最も低いメタノール改質装置についての開発が最も進んでおり、水蒸気改質、部分酸化改質、両者を併用した併用改質の3つが採用されている（非特許文献1参照）が、いずれの改質方法を採用しても、水素を含むガスを製造するためには、200℃以上という高温で改質を行わなければならない、改質触媒の被毒、改質されたガス（水素を含むガス）に含まれるCOの除去、部分酸化改質や併用改質における改質されたガス中への空気中の窒素の混入等の問題があった。

【非特許文献1】「固体高分子型燃料電池の開発と実用化」第141頁～第166頁、1999年5月28日、（株）技術情報協会発行

【0004】

一方、上記のように有機物を含む燃料を改質する代わりに、水を電気分解して水素を製造し、これを水素貯蔵タンクに貯蔵しておき、この水素を燃料電池自動車に搭載した水素貯蔵容器に供給するシステムも開発されている（例えば、特許文献5及び6参照）。

このシステムによれば、有機物を含む燃料を改質するような高温とする必要はないものの、大量の電力を必要とするという問題がある。

【特許文献5】特開2002-161998号公報

【特許文献6】特開2002-363779号公報

【0005】

さらに、電気化学的反応により水素を発生させる方法の発明（特許文献7、9参照）、電気化学的方法により発生した水素を利用した燃料電池の発明（特許文献8～10参照）も知られている。

【特許文献7】特許第3328993号公報

【特許文献8】特許第3360349号公報

【特許文献9】米国特許第6,299,744号明細書、米国特許第6,368,492号明細書、米国特許第6,432,284号明細書、米国特許第6,533,9

【0006】

特許文献7には、「陽イオン交換膜の対向する両面に1対の電極を設け、一方に設けられた触媒を含む電極に、メタノールと水を少なくとも含む燃料を接触させ、前記1対の電極に電圧を印加して前記電極から電子を取出すことによって前記電極上で前記メタノールおよび水から水素イオンを発生させる反応を進行させ、発生させた前記水素イオンを、前記陽イオン交換膜の対向する1対の面の他方に設けられた電極において、電子の供給により水素分子に変換することを特徴とする、水素発生方法。」（請求項1）の発明が記載され、また、燃料用電極に燃料であるメタノールとともに水または水蒸気を供給し、外部回路を通じて、燃料用電極から電子を引き抜くように電圧を印加することにより、燃料用電極で、 $\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+$ の反応を進行させ、このようにして発生した水素イオンを、陽イオン交換膜を通過させ、対向電極側で、 $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2$ により、水素を選択的に生成させることが示されており（段落【0033】～【0038】）、さらに、特許文献8には、このような方法で発生させた水素を利用する燃料電池の発明が記載されている（段落【0052】～【0056】）。

特許文献7及び8に記載された発明によれば、低温度で水素を発生させることができる（特許文献7の段落【0042】、特許文献8の段落【0080】）が、水素を発生させるためには、電圧を印加する必要がある、また、水素が発生するのは燃料用電極（燃料極）の対向電極側であり、対向電極に酸化剤を供給するものではないから、本発明の水素供給システムで使用する水素製造装置とは明らかに異なる。

【0007】

特許文献9に記載された発明も、特許文献7及び8に記載された発明と同様に、燃料極であるアノード112で生成したプロトンが隔膜110を透過して、対極であるカソード114で水素が発生するものであるが、燃料極をアノードとし対極をカソードとして直流電源120から電圧を印加し、メタノール等の有機物燃料を電気分解するものであり、また、水素が発生するのは燃料極の対極側であり、対極に酸化剤を供給するものではないから、本発明の水素供給システムで使用する水素製造装置とは明らかに異なる。

【0008】

特許文献10には、燃料電池システムにおいて、水素を発生する水素発生極を設けること（請求項1）が記載されているが、「多孔質電極（燃料極）1にアルコールと水を含む液体燃料を供給し、反対側のガス拡散電極（酸化剤極）2に空気を供給し、多孔質電極1の端子とガス拡散電極2の端子との間に負荷をつなぐと、通常の燃料電池の機能を有するMEA2の正極であるガス拡散電極2から負荷を介して多孔質電極1に正の電位が印加されるような電氣的つながりができる。その結果、アルコールは水と反応して炭酸ガスと水素イオンが生成し、生成した水素イオンは電解質層5を経由して、中央のガス拡散電極6で水素ガスとして発生する。ガス拡散電極6では、もう一つの電解質層7との界面で電極反応が起こり、再び水素イオンとなって電解質層7中を移動し、ガス拡散電極2に到達する。ガス拡散電極2では、空気中の酸素と反応して水が生成する。」（段落【0007】）と記載されているから、燃料電池によって発生させた電気エネルギーを用いて水素発生極（ガス拡散電極6）で水素を発生させ、これを燃料電池に供給するものであり、また、水素が発生するのは燃料極の対極側であるという点では、特許文献7～9と同じである。

【0009】

また、プロトン伝導膜（イオン伝導体）を介してアノード（電極A）とカソード（電極B）とが形成された隔膜を備えた反応装置を用いて、電圧を印加し、若しくは印加しないで、又は電気エネルギーを取り出しながら、アルコール（メタノール）を酸化する方法の発明（特許文献11及び12参照）も知られているが、いずれも、アルコールを電気化学セルを用いて酸化させるプロセス（生成物は、炭酸ジエステル、ホルマリン、蟻酸メチル、ジメトキシメタン等）に関するものであり、アルコールからみて還元物である水素を発生させるプロセスではない。

【特許文献11】特開平6-73582号公報（請求項1～3、段落【0050】）

【特許文献12】特開平6-73583号公報（請求項1、8、段落【0006】、
【0019】）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記のような問題を解決するものであり、燃料電池自動車に搭載した水素貯蔵容器に容易に水素を供給することができ、また、低温で水素を含むガスを製造することができ、しかも、大きな電気エネルギーを必要としない水素製造装置を使用した水素供給システムを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するために、本発明においては、以下の手段を採用する。

（1）燃料電池自動車に搭載した水素貯蔵容器に水素を供給する水素供給手段と、前記水素供給手段に供給するための水素を含むガスを製造する水素製造装置とを少なくとも備えてなる水素供給システムにおいて、前記水素製造装置が、有機物を含む燃料を分解して水素を含むガスを製造するものであり、隔膜、前記隔膜の一方の面に設けた燃料極、前記燃料極に有機物と水を含む燃料を供給する手段、前記隔膜の他方の面に設けた酸化極、前記酸化極に酸化剤を供給する手段、燃料極側から水素を含むガスを取り出す手段を備えてなることを特徴とする水素供給システム。

（2）前記水素製造装置が、水素製造装置を構成する水素製造セルから外部に電気エネルギーを取り出す手段及び前記水素製造セルに外部から電気エネルギーを印加する手段を有しない開回路であることを特徴とする前記（1）の水素供給システム。

（3）前記水素製造装置が、前記燃料極を負極とし前記酸化極を正極として外部に電気エネルギーを取り出す手段を有することを特徴とする前記（1）の水素供給システム。

（4）前記水素製造装置が、前記燃料極をカソードとし前記酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを印加する手段を有することを特徴とする前記（1）の水素供給システム。

（5）前記水素製造装置において前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が200～1000mVであることを特徴とする前記（1）の水素供給システム。

（6）前記水素製造装置において前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が300～800mVであることを特徴とする前記（2）の水素供給システム。

（7）前記水素製造装置において前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が200～600mVであることを特徴とする前記（3）の水素供給システム。

（8）前記水素製造装置において前記取り出す電気エネルギーを調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記（3）又は（7）の水素供給システム。

（9）前記水素製造装置において前記燃料極と前記酸化極との間の電圧が300～1000mVであることを特徴とする前記（4）の水素供給システム。

（10）前記水素製造装置において前記印加する電気エネルギーを調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記（4）又は（9）の水素供給システム。

（11）前記水素製造装置において前記燃料極と前記酸化極との間の電圧を調整することにより、前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記（1）～（10）のいずれか一の水素供給システム。

（12）前記水素製造装置において前記酸化剤の供給量を調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記（1）～（11）のいずれか一の水素供給システム。

（13）前記水素製造装置において前記酸化剤の濃度を調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴

とする前記(1)～(12)のいずれか一の水素供給システム。

(14) 前記水素製造装置において前記有機物と水を含む燃料の供給量を調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(1)～(13)のいずれか一の水素供給システム。

(15) 前記水素製造装置において前記有機物と水を含む燃料の濃度を調整することにより、前記燃料極と前記酸化極との間の電圧及び／又は前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(1)～(14)のいずれか一の水素供給システム。

(16) 前記水素製造装置の運転温度が100℃以下であることを特徴とする前記(1)～(15)のいずれか一の水素供給システム。

(17) 前記運転温度が30～90℃であることを特徴とする前記(16)の水素供給システム。

(18) 前記水素製造装置の燃料極に供給する前記有機物がアルコールであることを特徴とする前記(1)～(17)のいずれか一の水素供給システム。

(19) 前記アルコールがメタノールであることを特徴とする前記(18)の水素供給システム。

(20) 前記水素製造装置の酸化極に供給する前記酸化剤が酸素を含む気体又は酸素であることを特徴とする前記(1)～(19)のいずれか一の水素供給システム。

(21) 前記水素製造装置の酸化極に供給する前記酸化剤が過酸化水素を含む液体であることを特徴とする前記(1)～(19)のいずれか一の水素供給システム。

(22) 前記水素製造装置の隔膜がプロトン導電性固体電解質膜であることを特徴とする前記(1)～(21)のいずれか一の水素供給システム。

(23) 前記プロトン導電性固体電解質膜がパーフルオロカーボンスルホン酸系固体電解質膜であることを特徴とする前記(22)の水素供給システム。

(24) 前記水素製造装置の燃料極の触媒が白金－ルテニウム合金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする前記(1)～(23)のいずれか一の水素供給システム。

(25) 前記水素製造装置の酸化極の触媒が白金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする前記(1)～(24)のいずれか一の水素供給システム。

(26) 前記水素製造装置に前記有機物と水を含む燃料の循環手段を設けたことを特徴とする前記(1)～(25)のいずれか一の水素供給システム。

(27) 前記水素製造装置に生成した前記水素を含むガスに含まれる二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収部を設けたことを特徴とする前記(1)～(26)のいずれか一の水素供給システム。

【0012】

ここで、前記(2)～(4)の水素供給システムで使用する水素製造装置は、水素製造装置を構成する水素製造セルに燃料及び酸化剤を供給する手段を有しており、この手段としては、ポンプ、ブロー等を用いることができる。また、この外に、前記(3)の場合は、水素製造セルから電気エネルギーを取り出すための放電制御手段を有しており、前記(4)の場合は、水素製造セルに電気エネルギーを印加するための電解手段を有している。前記(2)の場合は、水素製造セルから電気エネルギーを取り出すための放電制御手段及び水素製造セルに電気エネルギーを印加するための電解手段を有しない開回路のものである。そして、前記(1)の水素供給システムで使用する水素製造装置は、前記(2)～(4)の水素供給システムで使用する水素製造装置を包含するものである。さらに、これらの水素製造装置は、水素製造セルの電圧及び／又は水素を含むガスの発生量をモニターして、燃料及び酸化剤の供給量若しくは濃度、並びに取り出す電気エネルギー（前記(3)の場合）又は印加する電気エネルギー（前記(4)の場合）をコントロールする機能を有している。なお、水素製造装置を構成する水素製造セルの基本構成は、隔膜の一方の面に燃料極を設け、前記燃料極に燃料を供給するための構造、前記隔膜の他方の面に酸化極を設け、前記酸化極に酸化剤を供給するための構造を有したものである。

また、燃料電池自動車とは、燃料電池のみで車両の駆動力を得るものに限定されず、他の動力源を併用するハイブリッドカーを含むものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明の水素供給システムは、室温から100℃以下という従来の改質温度と比較して格段に低い温度で燃料を改質することができる水素製造装置を使用しているため、起動に要する時間が短くできるだけでなく、改質器の温度を上昇させるためのエネルギーが少なくできて、燃料電池に容易に水素を供給することができるという効果を奏する。また、水素製造セルに外部から電気エネルギーを供給することなく、水素を発生させることができ、さらに、水素製造セルの電圧及び又は水素を含むガスの発生量をモニターすることによってプロセスコントロールが可能となり、水素製造装置のコンパクト化を図ることができるので、水素供給システムの製造コストが低減できるという効果を奏する。

水素製造装置が、電気エネルギーを取り出す手段を備えている場合には、その電気エネルギーをポンプ、ブロー等の補器その他を動かすために利用できるため、エネルギーの有効利用の観点から効果は大きい。

外部から電気エネルギーを印加する手段を備えている場合でも、水素製造セルに外部から少量の電気エネルギーを供給することにより、投入した電気エネルギー以上の水素を発生することができるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に、本発明を実施するための最良の形態を例示する。

特に、本発明の水素供給システムで使用する水素製造装置は、基本的に新規なものであり、以下に述べるのは、あくまでも一形態にすぎず、これにより本発明が限定されるものではない。

【0015】

本発明の水素供給システムの基本的な構成は、燃料電池自動車に搭載した水素貯蔵容器に水素を供給する水素供給手段と、前記水素供給手段に供給するための水素を含むガスを製造する水素製造装置と、を備えてなるものである。

図1に、本発明の水素供給システムのシステムフローの一例を示す。

水素製造装置は低温で作動するので、昇温のためのヒータを設けることは図1に示すように不要であるが、必要に応じて設けてもよい。

【0016】

燃料電池自動車に搭載した水素貯蔵容器に水素を供給する水素供給手段は、例えば、水素昇圧機、高圧水素貯蔵タンク、水素ディスベンサを備えたものである。

【0017】

水素昇圧機としては、水素圧縮ポンプが一般的に用いられるが、水素を昇圧できる装置であればいかなるものを用いることも可能である。水素昇圧機出口の水素ガス圧力は、容積効率の観点から高くすることが望ましく、好ましくは50気圧(5MPa)以上、より好ましくは100気圧(10MPa)以上、さらには200気圧(20MPa)以上が好ましい。また、上限については、特に限定されないが、実用上1000気圧(100MPa)以下が好ましい。

【0018】

水素昇圧工程を経た後、水素を貯蔵するために高圧水素貯蔵タンクを設けることが好ましい。高圧水素貯蔵タンクとしては、昇圧された水素に耐えるものであれば特にその形態は限定されるものではなく、公知のものを適用することが可能であり、高圧水素ガスをそのまま貯蔵する高圧水素貯蔵タンクの他、水素吸蔵合金を内蔵した高圧水素貯蔵タンクでもよい。

【0019】

水素ガスを高圧水素貯蔵タンクから水素ディスベンサに導く。また、高圧水素貯蔵タンクを通さずに直接、水素昇圧機の出口ガスを水素ディスベンサに導くこともできる。その場合には、水素昇圧機と水素ディスベンサを接続する配管を設ける。

【0020】

水素ディスペンサは、水素ガスを、水素を燃料とする燃料電池自動車の水素貯蔵容器に供給するものであり、公知のディスペンサを用いることができる。この水素貯蔵容器は、燃料電池自動車に搭載されたままの水素貯蔵容器であってもよく、この容器が燃料電池自動車から取り外し可能なものである場合は、燃料電池自動車から取り外された状態の水素貯蔵容器であってもよい。

【0021】

本発明の水素供給システムに使用する水素製造装置における水素製造セルは、隔膜と、隔膜の一方の面に燃料極を設け、他方の面に酸化極を設けることを基本的な構成としている。例えば、このような構成のものとして、直接メタノール型燃料電池で採用されているようなMEA（電解質／電極接合体）を採用することができる。

【0022】

MEAの作製方法は限定されるものではないが、燃料極と空気極をホットプレスによって隔膜の両面に接合する従来と同様の方法で作製することができる。

【0023】

隔膜としては、燃料電池において高分子電解質膜として使用されているプロトン導電性固体電解質膜を用いることができる。プロトン導電性固体電解質膜としては、デュボン社のナフィオン膜等のスルホン酸基を持つパーフルオロカーボンスルホン酸系膜が好ましい。

【0024】

燃料極及び酸化極（空気極）は、導電性を有し、触媒活性を有する電極であることが好ましく、例えば、ガス拡散層に、炭素粉末等からなる担体上に担持させた触媒とPTFE樹脂等の結着剤とナフィオン溶液等のイオン導電性を付与するための物質とを含有する触媒ペーストを塗布し乾燥して作製することができる。

ガス拡散層としては、撥水処理を行ったカーボンペーパー等からなるものが好ましい。

燃料極触媒としては、任意のものを使用できるが、白金－ルテニウム合金を炭素粉末に担持したものが好ましい。

空気極触媒としては、任意のものを使用できるが、白金を炭素粉末に担持したものが好ましい。

【0025】

上記のような構成の水素製造装置において、燃料極にメタノール水溶液等の有機物を含む燃料を供給し、酸化極（空気極）に空気、酸素、過酸化水素等の酸化剤を供給すると、特定の条件下で、燃料極に水素を含むガスが発生する。

【0026】

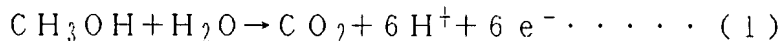
本発明の水素供給システムで使用する水素製造装置の水素発生方法は、従来の水素発生方法とは全く異なるものであり、また、現時点ではそのメカニズムを説明することは困難である。以下に現時点での推定を示すが、全く新規な反応が生じている可能性も否定はできない。

【0027】

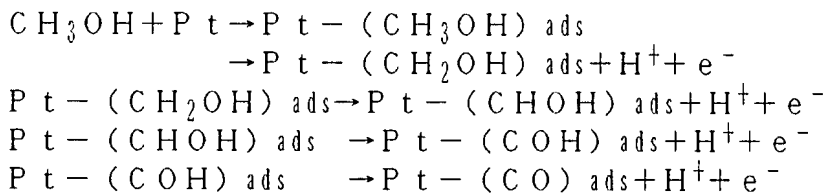
本発明の水素供給システムで使用する水素製造装置では後述のごとく、30～90℃といった低温で、しかもメタノールと水を供給している燃料極側から、水素を含むガスが発生している。水素製造セルに外部から電気エネルギーを供給しない場合には、70～80％程度の水素濃度のガスが発生し、水素製造セルに外部から電気エネルギーを印加した場合には、80％以上の水素濃度のガスが発生している。しかも、そのガスの発生は両極の開回路電圧又は運転電圧に依存していることが分かっている。このような結果から水素発生メカニズムを以下のように推定する。以下、メカニズムの説明を簡単にするため、開回路条件にて説明する。

【0028】

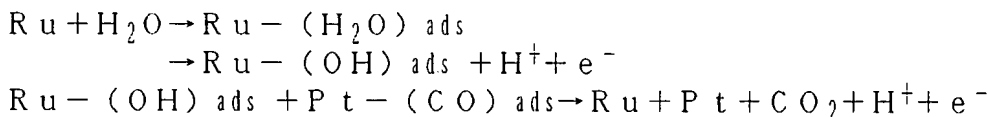
例えば、水素製造装置に、燃料としてメタノールを使用した場合、燃料極では、直接メタノール型燃料電池の場合と同様に、触媒により、先ずプロトンが生成すると考えられる。



上記(1)の反応は、触媒としてPt-Ruを使用した場合には、メタノールがPt表面に吸着し電気化学的酸化反応が以下のように逐次的に起こり表面に強く吸着した吸着化学種を生成することにより進行するといわれている(「電池便覧 第3版」平成13年2月20日、丸善(株)発行、第406頁)。

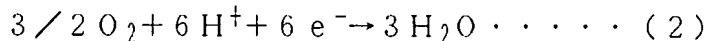


上記のPt-(CO)_{ads}をさらに酸化するためには水から生成した吸着OHが必要とされる。



【0029】

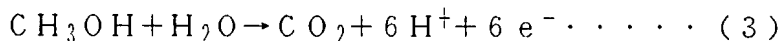
直接メタノール型燃料電池の場合には、上記(1)式の反応により燃料極において生成したH⁺(プロトン)はプロトン導電性固体電解質膜中を移動して、酸化極において、酸化極に供給された酸素を含む気体又は酸素と以下の反応を生じる。



水素製造装置が、開回路の場合には、上記(1)式の反応により生成したe⁻が外部回路を通して酸化極に供給されないので、上記(2)式の反応が起きるためには、酸化極で別の反応が起きてe⁻が供給される必要がある。

【0030】

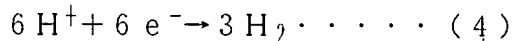
一方、直接メタノール型燃料電池では、ナフィオン等のプロトン導電性固体電解質膜を用いた場合にCH₃OHが燃料極から酸化極側へ透過するクロスオーバー現象が知られており、酸化極において、以下のクロスオーバーメタノールの電解酸化反応が起きている可能性がある。



この(3)式の反応が起きれば、この反応により生成したe⁻が供給されて上記(2)式の反応が起きる。

【0031】

そして、上記(3)式の反応により生成したH⁺(プロトン)はプロトン導電性固体電解質膜中を移動して、燃料極において、以下の反応が起き、水素が発生する。

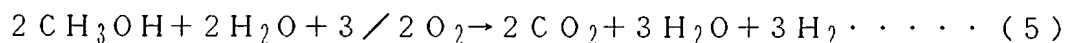


ここで、上記(1)式の反応により燃料極において生成したH⁺とe⁻の酸化極への移動と、上記(3)式の反応により酸化極において生成したH⁺とe⁻の燃料極への移動は見かけ上打ち消されていると考えられる。

その場合には、酸化極においては、上記(3)式の反応により生成したH⁺とe⁻により上記(2)式の反応が起き、燃料極においては、上記(1)式の反応により生成したH⁺とe⁻により上記(4)式の反応が起きると推定される。

【0032】

燃料極上で(1)式と(4)式の反応が進行し、酸化極上で(2)式と(3)式の反応が進行すると仮定すると、トータルとして、以下の(5)式が成立することが考えられる。



この反応の理論効率、59%(水素3モルの発熱量/メタノール2モルの発熱量)となる。

【0033】

しかし、上記の反応について、(1)式の反応の標準電極電位はE⁰=0.046V、

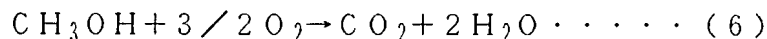
(4) 式の反応の標準電極電位は $E^0 = 0.0 \text{ V}$ であり、標準状態では、両者を組み合わせた場合、(1) 式の方が正極、(4) 式の方が負極となるため、(1) 式の反応は左辺に進行しようとし、(4) 式の反応も左辺に進行しようとするため、水素は発生しない。

ここで、(1) 式の反応を右辺側、(4) 式の反応も右辺側に進行させるためには、(1) 式を負極、(4) 式を正極として機能させることが不可欠であり、メタノール酸化電位を低電位側へシフトさせるか、水素発生電位を高電位側へシフトさせることが必要である。

【0034】

後述する実施例のように、運転温度の高い方が、水素が発生しやすいことからみて、外部からの反応熱が供給されて、吸熱反応である上記(1)及び(3)式の反応が右辺に進行していることが考えられる。

メタノールに関しては、上記(1)及び(3)式の反応以外に、クロスオーバー現象により、燃料極から透過したメタノールが空気極触媒の表面で酸素によって酸化される以下の副反応が起きている。



この(6)式の反応は発熱反応であるから、この発熱によって上記(1)及び(3)式の反応の熱量が供給されるとして理解できる。

【0035】

本願請求項2に係る発明の水素供給システムで使用する水素製造装置(以下、「開回路条件」という。)の場合は、後述する実施例から明らかなように、酸素(空気)の供給量が少なくなり、開回路電圧が $300 \sim 800 \text{ mV}$ になると、水素が発生しているが、これは、上記(2)式の $3/2 \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$ の反応が起きにくくなり、 H^+ の燃料極から酸化極への泳動が制限されて、上記(4)式の反応により、水素が発生したものと推定される。

すなわち、上記(1)及び(3)式の反応で生成した H^+ が(2)式の反応でどの程度消費されるかが、上記(4)式の反応で水素が発生するかどうかに関係していると考えられ、燃料極における H^+ の濃度等が水素発生電位に影響を与えている可能性がある。

【0036】

本願請求項3に係る発明の水素供給システムで使用する水素製造装置(以下、「放電条件」という。)の場合も、開回路条件での水素発生メカニズムと類似のメカニズムで水素が発生しているものと考えられる。但し、開回路条件の場合と異なり、放電電流相当分の H^+ が燃料極から酸化極に移動することでセル全体の電気的中性条件を保つ必要があるため、燃料極では(4)式より(1)式が、酸化極では(3)式より(2)式が進行するものと考えられる。

後述する実施例から明らかなように、放電電流が大きくなり(酸化極へ e^- が多量に供給され)、放電電圧が 200 mV 以下になると、水素は発生せず、また、酸素(空気)が多量に供給されると、放電電圧が高くても水素が発生しないが、これは、 H^+ が燃料極から酸化極へ泳動し、上記(2)式の $3/2 \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$ の反応で完全に消費されてしまったためと推定される。

【0037】

一方、酸素(空気)の供給量が少ない場合には、放電電流が小さくなり、放電電圧(運転電圧)が $200 \sim 600 \text{ mV}$ になると、水素が発生しているが、これは、上記(2)式の $3/2 \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$ の反応が起きにくくなり、 H^+ の燃料極から酸化極への泳動が制限されて、上記(4)式の反応により、水素が発生したものと推定される。

すなわち、この場合にも、開回路条件の場合と同様に、上記(1)及び(3)式の反応で生成した H^+ が(2)式の反応でどの程度消費されるかが、上記(4)式の反応で水素が発生するかどうかに関係していると考えられ、燃料極における H^+ の濃度等が水素発生電位に影響を与えている可能性がある。

【0038】

本願請求項4に係る発明の水素供給システムで使用する水素製造装置(以下、「充電条

件」という。)の場合も、開回路条件での水素発生メカニズムと類似のメカニズムで水素が発生しているものと考えられる。但し、開回路条件の場合と異なり、電解電流相当分の H^+ が酸化極から燃料極に移動することでセル全体の電気的中性条件を保つ必要があるため、燃料極では(1)式より(4)式が、酸化極では(2)式より(3)式が進行するものと考えられる。

すなわち、本発明の充電条件の場合は、燃料極をカソードとし酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを印加する(外部から燃料極に e^- を供給する)ものであるから、基本的には電気分解が起きており、後述する実施例から明らかなように、印加する電気エネルギー(印加電圧)を大きくすれば、水素が多く発生しているが、これは、外部から燃料極に供給される e^- が多くなり、上記(3)式のメタノールの電解酸化反応及び上記(4)式の反応 $6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2$ が促進されたためと考えられる。

【0039】

しかしながら、エネルギー効率は、酸素(空気)の供給量が少ない、印加電圧(運転電圧)が400~600mVという低い範囲で高くなっているから、この範囲では、電気分解だけでなく、他の反応が起きてエネルギー効率を高めていることが推定される。すなわち、上記運転電圧の低い範囲では、上記(2)式の $3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ の反応が起きにくいために、上記(1)式の反応によって生成した H^+ が、上記(4)式の反応に関与している可能性がある。

【0040】

ここで、セルの電位がどのような意味を持つかについて説明する。一般に電解質膜を挟んで両極にガス電極を構成したセルの電圧は、電解質内を導電するイオンの両極での化学ポテンシャルの差によって発生する。

つまり、両極における分極を無視すると、電解質にプロトン(水素イオン)導電性固体電解質膜を用いているため、観測している電圧はセルの両極での水素の化学ポテンシャル、言いかえると水素分圧の差を示している。

【0041】

本発明においては、後述する実施例のように、燃料極と酸化極との間の電圧が一定範囲にある場合に、燃料極側から水素が発生しているので、両極での水素の化学ポテンシャルの差が一定範囲になった場合に、上記(1)~(6)式の反応が進み、水素が発生すると推定される。

【0042】

本発明の水素供給システムで使用する水素製造装置においては、水素製造セルに外部から電気エネルギーを供給しない場合でも、外部に電気エネルギーを取り出す場合でも、また、外部から電気エネルギーを印加した場合でも、燃料極と酸化極(空気極)との間の電圧(開回路電圧又は運転電圧)を調整することにより、水素を含むガスの発生量を調整することができる。

後述する実施例から明らかなように、開回路条件の場合には、開回路電圧が300~800mVで水素が発生しており、放電条件の場合には、放電電圧(運転電圧)が200~600mVで水素が発生しており、充電条件の場合には、印加電圧(運転電圧)が300~1000mV(400~600mVでエネルギー効率は高い)で水素が発生しているから、この範囲で、開回路電圧又は運転電圧を調整することにより、水素を含むガスの発生量を調整することができる。

【0043】

開回路電圧若しくは運転電圧及び/又は水素を含むガスの発生量(水素生成速度)は、以下の実施例に示すとおり、酸化剤(酸素を含む気体又は酸素、過酸化水素を含む液体)の供給量を調整すること、酸化剤の濃度(酸素を含む気体中の酸素濃度)を調整すること、有機物を含む燃料の供給量を調整すること、有機物を含む燃料の濃度を調整することにより調整することができる。

また、上記以外に、放電条件の場合は、外部に取り出す電気エネルギーを調整すること(外部に取り出す電流を調整すること、さらには定電圧制御が可能な電源、いわゆるボテ

ンシヨスタッドを用いることによって外部に取り出す電圧を調整すること)によって、充電条件の場合は、印加する電気エネルギーを調整すること(印加する電流を調整すること、さらには定電圧制御が可能な電源、いわゆるポテンシヨスタッドを用いることによって印加する電圧を調整すること)によって、運転電圧及び／又は水素を含むガスの発生量を調整することができる。

【0044】

本発明の水素供給システムで使用する水素製造装置においては、有機物を含む燃料を100℃以下で分解することができるから、水素製造装置の運転温度を100℃以下にすることができる。運転温度は、30～90℃とすることが好ましい。運転温度を30～90℃の範囲で調整することにより、以下の実施例に示すとおり、開回路電圧若しくは運転電圧及び／又は水素を含むガスの発生量を調整することができる。

なお、100℃以上での運転が必要であった従来の改質技術では、水は水蒸気になり、有機物を含む燃料はガス化し、このような条件下で水素を発生させても、水素を分離する手段を別途用いる必要があるため、本発明は、この点において有利である。

しかし、有機物を含む燃料を100℃以上の温度で分解すると、上記のようなデメリットはあるが、本発明は、本発明の水素供給システムで使用する水素製造装置を100℃を若干超える温度で作動させることを否定するものではない。

【0045】

推定される原理から考えて、有機物を含む燃料としては、プロトン導電性の隔膜を透過し、電気化学的に酸化されてプロトンを生成する液体又は気体燃料であればよく、メタノールなどのアルコールを含む液体燃料が好ましい。有機物を含む燃料は水と共に供給されるから、アルコールと水を含む溶液、その中でも、メタノールを含む水溶液が好ましい。なお、上記した燃料の一例としてのメタノールを含む水溶液は、少なくともメタノールと水を含む溶液であり、水素を含むガスを発生する領域において、その濃度は任意に選択することができる。

【0046】

酸化剤としては、気体又は液体の酸化剤を使用することができる。気体の酸化剤としては、酸素を含む気体又は酸素が好ましい。酸素を含む気体の酸素濃度は、10%以上が特に好ましい。液体の酸化剤としては、過酸化水素を含む液体が好ましい。

【0047】

本発明においては、水素製造装置に投入した燃料が該装置内で一回で消費され、水素に分解される割合は低いので、燃料の循環手段を設けて、水素への変換率を高めることが好ましい。

【0048】

本発明の水素供給システムで使用する水素製造装置は、燃料極側から水素を含むガスを取り出す手段を備えており、水素を回収するものであるが、二酸化炭素も回収することが好ましい。100℃以下という低い温度で運転するものであるから、水素を含むガスに含まれる二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収部を、簡便な手段により設けることができる。

次に、本発明の実施例(水素製造例)を示すが、触媒、PTFE、ナフィオンの割合等、触媒層、ガス拡散層、電解質膜の厚さ等は適宜変更し得るものであり、実施例により限定されるものではない。

【実施例1】

【0049】

以下に、本願請求項2に係る発明の水素供給システムで使用する水素製造装置(開回路条件)により水素を製造する場合の例を示す。

(水素製造例1-1)

実施例1(製造例1-1～1-10)における水素製造セルは代表的な直接メタノール型燃料電池と同じ構造とした。

その水素製造セルの概略を図2に示す。

すなわち、電解質にデュボン社製プロトン導電性電解質膜（ナフィオン115）を用い、空気極にはカーボンペーパー（東レ製）を5%濃度のポリテトラフルオロエチレン分散液に浸漬したのち、360℃で焼成して撥水处理し、その片面に空気極触媒（白金担持カーボン：田中貴金属製）とPTFE微粉末と5%ナフィオン溶液（アルドリッチ製）を混合して作製した空気極触媒ペーストを塗布して空気極触媒付きガス拡散層を構成した。ここで、空気極触媒、PTFE、ナフィオンの重量比は65%：15%：20%とした。このようにして作製した空気極の触媒量は白金換算で 1 mg/cm^2 であった。

【0050】

さらに同じ方法を用いてカーボンペーパーを撥水处理し、さらにその片面に燃料極触媒（白金ルテニウム担持カーボン：田中貴金属製）とPTFE微粉末と5%ナフィオン溶液を混合して作製した燃料極触媒ペーストを塗布して燃料極触媒付きガス拡散層を構成した。ここで、燃料極触媒、PTFE、ナフィオンの重量比は55%：15%：30%とした。このようにして作製した燃料極の触媒量は白金-ルテニウム換算で 1 mg/cm^2 であった。

【0051】

上記、電解質膜、空気極触媒付きガス拡散層、燃料極触媒付きガス拡散層を140℃、 100 kg/cm^2 でホットプレスによって接合してMEAを作製した。このようにして作製したMEAの有効電極面積は 60.8 cm^2 であった。作製後の空気極及び燃料極の触媒層、ガス拡散層の厚さは、それぞれ、約 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、および $170\text{ }\mu\text{m}$ でほぼ同じであった。

【0052】

上記のMEAを、それぞれ、空気を流すため、および燃料を流すための流路を設け、さらに、ガスリークを防止するためにフェノール樹脂を含浸させたグラファイト製の空気極セパレータ板、燃料極セパレータ板によって挟み込み、単セルを構成した。また、燃料および空気のリークを防止するためにMEAの周辺部にはシリコンゴム製のバックリングを設けた。

【0053】

このようにして作製した水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、セル温度（運転温度）30～70℃で、空気極側に空気を0～400ml/分の流量、燃料極側に0.5M～2Mのメタノール水溶液（燃料）を2～15ml/分の流量で流し、その時の燃料極と空気極の電圧差（オープン電圧）、燃料極側で発生するガス量、ガス組成について検討を行った。

【0054】

まず、セルへのメタノール水溶液（燃料）の流量を8ml/分で一定とし、30℃、50℃、70℃の各温度で空気流量を変化させ、燃料極側から発生するガスの発生量を測定した。ガス発生量の測定には水中置換法を用いた。また、発生ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーで分析し、水素生成速度を求めた。

【0055】

その結果を図3に示す。

これより、各温度において、空気流量を少なくすることによって、セルの燃料極側から、水素の発生が確認された。また、水素生成速度は温度が高いほど、大きいことが分かった。さらに、空気流量とセルの開回路電圧（オープン電圧）との関係を調べると、空気流量を少なくするとそれに伴って、セルの開回路電圧が低下する傾向が認められた。

【0056】

図4に図3の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度（水素発生量）は開回路電圧に依存する傾向を示し、開回路電圧400～600mVで水素が発生することが分かった。また、いずれの温度においても、水素生成速度のピークは450mV付近で観察された。

【0057】

次に、温度70℃、燃料流量8ml/分、空気流量120ml/分の条件でガスを発生

させ、ガス中の中の水素濃度をガスクロマトグラフィーを用いて測定した。

その結果、発生ガス中には水素が約70%、二酸化炭素が約15%含まれていることが確認された。

【0058】

(水素製造例1-2)

水素製造例1-1と同じ水素製造セルを用いて、次に、セル温度70℃において、濃度1Mのメタノール水溶液(燃料)を、2、8、15ml/分の流量で、それぞれ、空気流量を変化させた時の燃料流量、空気流量と水素生成速度、セルの開回路電圧の関係を図5に示す。

これより、燃料流量の少ない方が、水素生成速度は大きいことが分かった。

【0059】

図6に図5の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、それぞれの条件での水素生成速度は開回路電圧に依存していることが分かった。また、いずれの燃料流量においても、水素製造例1と同様に450mV付近に水素生成速度のピークが観察された。

【0060】

さらに、本製造例で最大の水素生成速度(14.48ml/分、開回路電圧442mV)が得られた条件(運転温度70℃、燃料濃度1M、燃料流量2ml/分、空気流量100ml/分)での発生ガス中の水素濃度を水素製造例1と同様にガスクロマトグラフィーによって求めたところ約70%であった。

【0061】

(水素製造例1-3)

水素製造例1-1と同じ水素製造セルを用いて、次に、セル温度70℃において、メタノール水溶液(燃料)を8ml/分の定流量で、燃料濃度を0.5、1、2Mと変化させた条件でそれぞれ、空気流量を変化させた時の燃料流量、空気流量と水素生成速度、セルの開回路電圧の関係を図7に示す。

これより、燃料濃度の低いほうが、水素生成速度は大きいことが分かった。

【0062】

図8に図7の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、それぞれの条件での水素生成速度は開回路電圧に依存し、300~600mVで水素が発生することが分かった。また、いずれの燃料濃度においても、水素製造例1と同様に450mV付近に水素生成速度のピークが観察された。

【0063】

(水素製造例1-4)

次に、電解質膜の厚さのガス発生量に与える影響を検討した。

水素製造例1-1~1-3では、電解質膜にはデュボン社製ナフィオン115(厚さ130μm)を用いたが、同じくデュボン社製ナフィオン112(厚さ50μm)を用いて同様な水素製造セルを構成し、温度70℃、燃料濃度1M、燃料流量を8ml/分で、それぞれ、空気流量を変化させた時の燃料流量、空気流量と水素生成速度、セルの開回路電圧の関係を検討した。

ナフィオン115と112はその材質は同じであり、ここでは純粋に電解質膜の厚さの影響を検討したことになる。検討結果を図9に示す。

これより、水素生成速度はいずれの電解質膜でもほぼ等しいことが分かった。

【0064】

図10に図9の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。これより明かなように、それぞれの条件での水素生成速度は開回路電圧に依存しており、やはり450mV付近に水素生成速度のピークが観察された。

【0065】

(水素製造例1-5)

水素製造例1-1と同じ水素製造セルを用いて、水素製造セルを熱風循環型の電気炉内

に設置し、セル温度30℃、50℃、70℃、90℃で、空気極側に空気を0～250 ml/分の流量、燃料極側に1 Mのメタノール水溶液（燃料）を5 ml/分の流量で流し、その時のセルの開回路電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度の検討を行った。

【0066】

空気流量と水素生成速度との関係を図11に示す。

水素製造例1の場合と同様に、各温度において、空気流量を少なくすることによって、セルの燃料極側から、水素の発生が確認された。また、水素生成速度は温度が高いほど、大きいことが分かった。さらに、空気流量とセルの開回路電圧との関係を調べると、空気流量を少なくするとそれに伴って、セルの開回路電圧が低下する傾向が認められた。

【0067】

図12に図11の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度は開回路電圧に依存する傾向を示し、開回路電圧300～700 mVで水素が発生することが分かった。また、30～70℃においては、水素生成速度のピークは470～480 mV付近で観察され、90℃においては、440 mV付近で観察された。

【0068】

（水素製造例1-6）

水素製造例1-1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度50℃において、燃料を、1、5、2.5、5.0、7.5、10.0 ml/分の流量で、それぞれ、空気流量を変化させた時の燃料流量、空気流量と水素生成速度の関係を図13に示す。

これより、先の水素製造例2の70℃の結果とは異なり、燃料流量の多い方が、水素生成速度は大きい傾向が見られた。

【0069】

図14に図13の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、それぞれの条件での水素生成速度は開回路電圧に依存し、300～700 mVで水素が発生することが分かった。また、450～500 mV付近に水素生成速度のピークが観察された。

【0070】

燃料流量を変化させたときの燃料中のメタノール消費量と水素生成速度を求め、以下の式を用いて開回路条件のエネルギー効率（なお、このエネルギー効率は、段落【0110】の計算式で算出される充電条件のエネルギー効率とは相違する。）を計算した。その結果、開回路条件のエネルギー効率は、燃料流量が5.0 ml/分のとき17%、2.5 ml/分のとき22%であった。

開回路条件のエネルギー効率（%）＝（生成した水素の標準エンタルピー変化／消費したメタノールのエンタルピー変化）×100

【0071】

（水素製造例1-7）

水素製造例1-1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度50℃において、メタノール水溶液（燃料）を5 ml/分の定流量で、燃料濃度を0.5、1、2、3 Mと変化した条件で、それぞれ、空気流量を変化させた時の空気流量と水素生成速度の関係を図15に示す。

水素生成速度のピークは、燃料濃度が低くなるにしたがって、空気流量が小さいところに観測された。

【0072】

図16に図15の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、それぞれの条件での水素生成速度は開回路電圧に依存し、300～700 mVで水素が発生することが分かった。また、いずれの燃料濃度においても、470 mV付近に水素生成速度のピークが観察された。

（水素製造例1-8）

【0073】

水素製造例 1-1 と同じ水素製造セル（但し、空気極は、酸化ガスを流す酸化極とした）を用いて、セル温度 50℃において、燃料濃度 1 M、燃料流量 5 ml/分で、酸素濃度を 10、21、40、100%と変化した条件で、それぞれ、酸化ガス流量を変化させた時の酸化ガス流量と水素生成速度の関係を図 17 に示す。ここで、酸素濃度 21%のガスには空気を用い、酸素濃度 10%のガスには空気に窒素を混合することによって調製したもの、酸素濃度 40%のガスには空気に酸素（酸素濃度 100%）を混合することによって調製したものを用いた。

水素生成速度のピークは、酸素濃度が高くなるにしたがって、酸化ガス流量が小さいところに観測された。

【0074】

図 18 に図 17 の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、それぞれの条件での水素生成速度は開回路電圧に依存し、400～800 mV で水素が発生することが分かった。また、490～530 mV 付近に水素生成速度のピークが観察された。

【0075】

（水素製造例 1-9）

水素製造例 1-1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 50℃で、空気極側に空気を 60 ml/分の流量、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液（燃料）を 2.6 ml/分の流量で流し、ガスを発生させ、200 cc サンプリングして、ガス中の CO 濃度をガスクロマトグラフィーを用いて測定した。その結果、サンプリングガスからは CO は検出されなかった（1 ppm 以下）。なお、この条件でのセルの開回路電圧は 477 mV、水素生成速度は約 10 ml/分であった。

【0076】

（水素製造例 1-10）

水素製造例 1-1 と同じ水素製造セル（但し、空気極は、液体である過酸化水素を流す酸化極とした）を用いて、水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、セル温度 30℃、50℃、70℃、90℃で、酸化極側に 1 M の H_2O_2 （過酸化水素）を 1～8 ml/分の流量、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液（燃料）を 5 ml/分の流量で流し、その時のセルの開回路電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度の検討を行った。

【0077】

H_2O_2 流量と水素生成速度との関係を図 19 に示す。

水素製造例 1 の場合と同様に、各温度において、 H_2O_2 流量を少なくすると、セルの燃料極側から、水素の発生が確認された。また、水素生成速度は温度が高いほど、大きいことが分かった。さらに、 H_2O_2 流量とセルの開回路電圧との関係を調べると、 H_2O_2 流量を少なくするとそれに伴って、セルの開回路電圧が低下する傾向が認められた。

【0078】

図 20 に図 19 の結果を開回路電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度は開回路電圧に依存する傾向を示し、開回路電圧 300～600 mV で水素が発生することが分かった。また、30～50℃においては、水素生成速度のピークは 500 mV 付近で観察され、70～90℃においては、450 mV 付近で観察された。

【0079】

ここで、重要な点は、上記実施例 1 では水素製造セルには外部から一切電流もしくは電圧を印加することは行っておらず、単に内部インピーダンス、1 GΩ以上のエレクトロメーターで開回路電圧を計測しながら、燃料及び酸化剤のみを供給している点である。

言いかえると実施例 1 の水素製造セルでは、燃料及び酸化剤の供給以外に外部からエネルギーを供給することなく、燃料の一部を水素に変換していることになる。

しかも、30℃～90℃といった脅威的な低温度での改質であり、従来にない、全く新規な水素製造装置であると考えられるから、この水素製造装置を水素供給システムで使用するによる効果は大きい。

【実施例 2】

【0080】

以下に、本願請求項 3 に係る発明の水素供給システムで使用する水素製造装置（放電条件）により水素を製造する場合の例を示す。

【0081】

（水素製造例 2-1）

実施例 2（製造例 2-1～2-8）における電気エネルギーを取り出す手段を備えた水素製造セルの概略を図 21 に示す。

燃料極を負極とし空気極を正極として電気エネルギーを取り出す手段を設けた以外は、水素製造例 1-1 の水素製造セルと同じ構造である。

この水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、セル温度（運転温度） 50°C で、空気極側に空気を $10\sim100\text{ ml/分}$ の流量、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液（燃料）を 5 ml/分 の流量で流し、その時に空気極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生するガス量、ガス組成について検討を行った。また、発生ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーで分析し、水素生成速度を求めた。

【0082】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図 22 に示す。

空気流量が小さくなるとともに、運転電圧が低下し、放電できる限界電流密度の低下が観察された。

【0083】

図 23 に図 22 の結果を運転電圧と水素発生量の関係として整理した。

これより、水素生成速度（水素発生量）は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 $300\sim600\text{ mV}$ でガスが発生することが分かった。また、空気流量が $50\sim60\text{ ml/分}$ の場合に最も水素が発生しやすいことが分かった。さらに、これより空気流量が多いと、水素が発生しにくくなり、 100 ml/分 では、ほとんど水素は発生しなかった。

【0084】

次に、水素生成速度の大きかった、温度 50°C 、燃料流量 5 ml/分 、空気流量 60 ml/分 、電流密度 8.4 mA/cm^2 の条件でガスを発生させ、ガス中の中の水素濃度をガスクロマトグラフィーを用いて測定した。

その結果、発生ガス中には水素が約 74% 含まれ、水素生成速度は 5.1 ml/分 であることが確認された。なお、 CO は検出されなかった。

【0085】

（水素製造例 2-2）

水素製造例 2-1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 30°C で、空気極側に空気を $30\sim100\text{ ml/分}$ の流量、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液（燃料）を 5 ml/分 の流量で流し、その時に空気極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度について検討を行った。

【0086】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図 24 に示す。

空気流量が小さくなるとともに、運転電圧が低下し、放電できる限界電流密度の低下が観察された。

【0087】

図 25 に図 24 の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 $200\sim500\text{ mV}$ で水素が発生することが分かった。また、空気流量が $30\sim70\text{ ml/分}$ の場合に水素が発生することが分かった。空気流量が 100 ml/分 では、水素はほとんど発生しなかった。

【0088】

（水素製造例 2-3）

水素製造例 2-1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 70℃ で、空気極側に空気を 50～200 ml/分の流量、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液（燃料）を 5 ml/分の流量で流し、その時に空気極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度について検討を行った。

【0089】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図 26 に示す。

空気流量が小さくなるとともに、運転電圧が低下し、放電できる限界電流密度の低下が観察された。

【0090】

図 27 に図 26 の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 200～500 mV で水素が発生することが分かった。また、空気流量が 50～100 ml/分の場合に水素が発生しやすいことが分かった。空気流量が 150、200 ml/分というように大きくなると、水素はほとんど発生しなかった。

【0091】

（水素製造例 2-4）

水素製造例 2-1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 90℃ で、空気極側に空気を 50～250 ml/分の流量、燃料極側に 1 M のメタノール水溶液（燃料）を 5 ml/分の流量で流し、その時に空気極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度について検討を行った。

【0092】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図 28 に示す。

空気流量が小さくなるとともに、運転電圧が低下し、放電できる限界電流密度の低下が観察された。

【0093】

図 29 に図 28 の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 200～500 mV で水素が発生することが分かった。また、空気流量が 50～100 ml/分の場合に水素が発生しやすいことが分かった。250 ml/分では、水素はほとんど発生しなかった。

【0094】

次に、水素製造例 2-1～2-4 の各温度における空気流量 50 ml/分の場合の、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図 30 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 31 に示す。

これより、水素生成速度は温度に依存する傾向を示し、温度が高い方が、低い運転電圧で水素が発生し、水素発生量が多いことが分かった。

【0095】

さらに、水素製造例 2-1～2-4 の各温度における空気流量 100 ml/分の場合の、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図 32 に、運転電圧と水素生成速度の関係を図 33 に示す。

これより、水素生成速度は温度に依存する傾向を示し、温度が高い方が、低い運転電圧で水素が発生し、水素発生量が多いことが分かった。また、空気流量が 100 ml/分というように大きいと、温度 30℃、50℃ という低い温度では、水素はほとんど発生しないことが分かった。

【0096】

（水素製造例 2-5）

水素製造例 2-1 と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 50℃ で、空気極側に空気を 50 ml/分の流量で、燃料極側の燃料流量を、1.5、2.5、5.0、7.5、10.0 ml/分と変化させた条件とし、その時に空気極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度について検討を

行った。

【0097】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図34に示す。

放電できる限界電流密度は、燃料流量が変化しても、大きく変化しないことが観測された。

【0098】

図35に図34の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、それぞれの条件での水素生成速度は運転電圧に依存し、300～500 mV以上で水素が発生することが分かった。また、450～500 mV付近で水素生成速度が大きいことが観察された。

水素生成速度は、燃料流量にはあまり依存しないことがわかった。

【0099】

(水素製造例2-6)

水素製造例2-1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度50℃で、空気極側に空気を50 ml/分の流量、燃料極側に燃料を5 ml/分の定流量で、燃料濃度を0.5、1、2、3 Mと変化させた条件とし、その時に空気極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度について検討を行った。

【0100】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図36に示す。

燃料濃度が高くなるとともに、運転電圧が低下し、放電できる限界電流密度の低下が観察された。

【0101】

図37に図36の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、それぞれの条件での水素生成速度は運転電圧に依存し、300～600 mVで水素が発生することが分かった。

燃料濃度が1 Mの場合に、水素が最もよく発生した。

【0102】

(水素製造例2-7)

水素製造例2-1と同じ水素製造セル(但し、空気極は、酸化ガスを流す酸化極とした)を用いて、セル温度50℃で、燃料極側に1 Mの燃料濃度の燃料を5 ml/分の定流量で、酸化極側に酸化ガスを14.0 ml/分の流量、酸素濃度を10、21、40、100%と変化させた条件とし、その時に酸化極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と酸化極の運転電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度について検討を行った。ここで、酸素濃度21%のガスには空気を使い、酸素濃度10%のガスには空気に窒素を混合することによって調製したもの、酸素濃度40%のガスには空気に酸素(酸素濃度100%)を混合することによって調製したものをを用いた。

【0103】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図38に示す。

酸素濃度が低いと、運転電圧が低下し、放電できる限界電流密度の低下が観察された。

【0104】

図39に図38の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、それぞれの条件での水素生成速度は運転電圧に依存し、300～600 mVで水素が発生することが分かった。

酸素濃度が高い方が水素生成速度が大きい傾向が観測された。

【0105】

(水素製造例2-8)

水素製造例2-1と同じ水素製造セル(但し、空気極は、液体である過酸化水素を流す酸化極とした)を用いて、水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、セル温度30℃、50℃、70℃、90℃で、燃料極側に1 Mのメタノール水溶液(燃料)を5 ml/

分の流量、酸化極側に1Mの H_2O_2 （過酸化水素）を2.6～5.5ml/分の流量で流し、その時に酸化極と燃料極間を流れる電流を変化させながら、燃料極と酸化極の運転電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度について検討を行った。ここで、過酸化水素の流量は、各温度において開回路電圧がほぼ500mVとなるように調整した。

【0106】

この試験における、取り出した電流密度と運転電圧の関係を図40に示す。

温度が70～90℃では、運転電圧の低下と電流密度の増加の関係はほぼ同じであったが、温度が30℃と低くなると、運転電圧が急激に低下し、放電できる限界電流密度の低下が観察された。

【0107】

図41に図40の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧300～500mVで水素が発生することが分かった。また、温度が90℃の場合に最も水素が発生しやすく、温度が低いと、運転電圧を高くしないと水素は発生しないことが観察された。

【0108】

ここで、重要な点は、上記実施例2では水素製造セルから外部に電流を取り出していることである。言いかえると実施例2の水素製造セルでは、外部に電気エネルギーを取り出しながら、燃料の一部を水素に変換していることになる。しかも、30～90℃といった脅威的な低温度での改質であり、従来にない、全く新規な水素製造装置であると考えられるから、この水素製造装置を水素供給システムで使用するることによる効果は大きい。

【実施例3】

【0109】

以下に、本願請求項4に係る発明の水素供給システムで使用する水素製造装置（充電条件）により水素を製造する場合の例を示す。

【0110】

（水素製造例3-1）

実施例3（製造例3-1～3-8）における外部から電気エネルギーを印加する手段を備えてなる水素製造セルの概略を図42に示す。

燃料極をカソードとし前記酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを印加する手段を設けた以外は、水素製造例1-1と同じ構造である。

この水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、セル温度（運転温度）50℃で、空気極側に空気を10～80ml/分の流量、燃料極側に1Mのメタノール水溶液（燃料）を5ml/分の流量で流し、その時に外部から直流電源を用いて空気極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生するガス量、ガス組成について検討を行った。なお、投入した電気エネルギーに対する生成した水素の化学エネルギーの比を充電条件のエネルギー効率とした。また、発生ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーで分析し、水素生成速度を求めた。

充電条件のエネルギー効率（以下、「エネルギー効率」という。）は以下の計算式により算出した。

計算式

$$\text{エネルギー効率}(\%) = (\text{H}_2\text{燃焼熱}/\text{印加した電気エネルギー}) \times 100$$

$$1\text{分間の生成したH}_2\text{燃焼熱}(\text{kJ}) = (\text{H}_2\text{生成速度}/24.47/1000) \times 286\text{kJ/mol [HHV]}$$

$$1\text{分間に印加した電気エネルギー}(\text{kJ}) = [\text{電圧mV}/1000 \times \text{電流} \times 60\text{sec}] \text{Wsec}/1000$$

ここで、念のために記載するが、本発明の目的は、投入した電気エネルギー以上の化学エネルギーを有する水素ガスを得ようというものであり、決して熱力学の教えるところのエネルギー保存則を無視するものではない。全体として見ると、有機物燃料の一部が酸化されるため、投入した電気エネルギーに有機物燃料の酸化によって消費された化学エネルギーを含めると100%以下になる。本発明では、従来の水電解による水素製造との違いを明確にするため、投入した電気エネルギーに対する生成した水素の化学エネルギーの比をエネルギー効率として記述する。

【0111】

この試験における、印加した電流密度と水素発生速度の関係を図43に示す。

電流密度 40 mA/cm^2 以下の条件で水素発生効率（水素発生電気量効率）100%以上の領域（図43において水素発生効率が100%の線を破線で示してある）があり、この領域で運転を行えば、投入電気エネルギー以上の水素が得られることが分った。

【0112】

図44に図43の結果を運転電圧と水素生成速度の関係として整理した。

これより、水素生成速度（水素発生量）は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 400 mV 以上で水素が発生し、 600 mV 以上では水素生成速度はほぼ一定となること、空気流量が少ない方が水素生成速度が大きい（水素が発生しやすい）ことが分った。

【0113】

印加した電流密度と運転電圧の関係を図45に示す。

図43で認められた水素発生効率100%以上の領域はいずれも図45の 600 mV 以下の運転電圧であった。

【0114】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図46に示す。

運転電圧が 1000 mV 付近でも、エネルギー効率は100%以上であり、特に、運転電圧 600 mV 以下で、空気流量 $30 \sim 50 \text{ ml/分}$ の場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。

【0115】

次に、温度 50°C 、燃料流量 5 ml/分 、空気流量 50 ml/分 、電流密度 4.8 mA/cm^2 の条件でガスを発生させ、ガス中の水素濃度をガスクロマトグラフィーを用いて測定した。その結果、発生ガス中には水素が約86%含まれ、水素生成速度は 7.8 ml/分 であることが確認された。なお、COは検出されなかった。

【0116】

（水素製造例3-2）

水素製造例3-1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度 30°C で、空気極側に空気を $10 \sim 70 \text{ ml/分}$ の流量、燃料極側に1Mのメタノール水溶液（燃料）を 5 ml/分 の流量で流し、その時に外部から直流電源を用いて空気極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度、エネルギー効率について検討を行った。

【0117】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図47に、運転電圧と水素生成速度の関係を図48に示す。

これより、水素生成速度は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧 400 mV 以上で水素が発生し、空気流量が少ない方が水素が発生しやすいこと、空気流量 10 ml/分 の場合には、 600 mV 以上で水素生成速度はほぼ一定となるが、空気流量 30 ml/分 の場合には、 800 mV 以上で増加の傾向を示し、これよりさらに空気流量が多い場合には、運転電圧が高くないと水素が発生しないことが分った。

【0118】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図49に示す。

運転電圧が 1000 mV 付近でも、エネルギー効率は100%以上であり、特に、運転電圧 600 mV 以下で、空気流量 30 ml/分 の場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。

【0119】

（水素製造例3-3）

セル温度を 70°C とした以外は、水素製造例3-2と同じ条件で試験を実施し、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度、エネルギー効率について検討を行った。

【0120】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図50に、運転電圧と水素生成速度の関係を図51に示す。

これより、水素生成速度は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧400mV以上で水素が発生し、空気流量が少ない方が水素が発生しやすいこと、空気流量10ml/分の場合には、600mV以上で水素生成速度はほぼ一定となるが、空気流量30ml/分の場合には、800mV以上で増加の傾向を示し、これよりさらに空気流量が多い場合には、運転電圧が高くないと水素が発生しないことが分った。

【0121】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図52に示す。

運転電圧が1000mV付近でも、エネルギー効率は100%以上であり、特に、運転電圧600mV以下で、空気流量10～30ml/分の場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。

【0122】

(水素製造例3-4)

水素製造例3-1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度90℃で、空気極側に空気を10～200ml/分の流量、燃料極側に1Mのメタノール水溶液(燃料)を5ml/分の流量で流し、その時に外部から直流電源を用いて空気極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度、エネルギー効率について検討を行った。

【0123】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図53に、運転電圧と水素生成速度の関係を図54に示す。

これより、水素生成速度は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧300mV以上で水素が発生し、空気流量が少ない方が水素が発生しやすいこと、空気流量10ml/分の場合には、500mV以上で水素生成速度はほぼ一定となるが、空気流量50～100ml/分の場合には、800mV以上で増加の傾向を示し、空気流量200ml/分の場合には、800mV以上でないと水素が発生しないことが分った。

【0124】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図55に示す。

運転電圧が1000mV付近でも、エネルギー効率は100%以上であり、特に、運転電圧500mV以下で、空気流量50ml/分の場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。

【0125】

次に、水素製造例3-1～3-4の各温度における空気流量50ml/分の場合の、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図56に、運転電圧と水素生成速度の関係を図57に示す。

これより、水素生成速度は温度に依存する傾向を示し、運転温度が高い方が、低い運転電圧で水素が発生し、水素生成速度も大きいことが分かった。

【0126】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図58に示す。

運転電圧が1000mV付近でも、エネルギー効率は100%以上であり、特に、600mV以下で、エネルギー効率が高いことが分かった。

【0127】

(水素製造例3-5)

水素製造例3-1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度50℃で、空気極側に空気を50ml/分の流量で、燃料極側の燃料流量を、1.5、2.5、5.0、7.5、10.0ml/分と変化させた条件とし、その時に外部から直流電源を用いて空気極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度、エネルギー効率について検討を行った。

【0128】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図59に、運転電圧と水素生成速度の関係を図60に示す。

水素生成速度は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧400 mV以上で水素が発生し、燃料流量が多い方が水素が発生しやすく、いずれの燃料流量の場合でも、水素生成速度は800 mV以上で増加する傾向が観測された。

【0129】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図61に示す。

いずれの燃料流量の場合も、運転電圧が1000 mV付近でも、エネルギー効率は100%以上であり、特に、運転電圧600 mV以下で、エネルギー効率が高いことが分かった。

【0130】

(水素製造例3-6)

水素製造例3-1と同じ水素製造セルを用いて、セル温度50℃で、空気極側に空気を50 ml/分の流量、燃料極側に燃料を5 ml/分の定流量で、燃料濃度を0.5、1、2、3 Mと変化させた条件とし、その時に外部から直流電源を用いて空気極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と空気極の運転電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度、エネルギー効率について検討を行った。

【0131】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図62に、運転電圧と水素生成速度の関係を図63に示す。

これより、いずれの燃料濃度においても、 0.02 A/cm^2 以上の領域では、印加した電流密度と水素生成速度はほぼ比例することが分かった。

また、水素生成速度は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧400 mV以上で水素が発生し、燃料濃度が高い方が低い運転電圧でも水素が発生しやすく、燃料濃度が2 M、3 Mの場合には、400～500 mVで急激に水素生成速度が大きくなること、燃料濃度が1 Mの場合には、400～800 mVで水素生成速度はほぼ一定であるが、800 mV以上で増加の傾向を示し、これよりさらに燃料濃度が低い場合には、運転電圧が高くないと水素が発生しないことが分かった。

【0132】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図64に示す。

燃料濃度が0.5 Mの場合を除いて、運転電圧が1000 mV付近でも、エネルギー効率は100%以上であり、特に、運転電圧600 mV以下で、燃料濃度が1、2、3 Mの場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。なお、燃料濃度が0.5 Mの場合は、低電圧の領域で水素発生がないため、エネルギー効率の挙動は、他の条件の場合と全く異なるものとなった。

【0133】

(水素製造例3-7)

水素製造例3-1と同じ水素製造セル(但し、空気極は、酸化ガスを流す酸化極とした)を用いて、セル温度50℃で、燃料極側に濃度1 Mの燃料を5 ml/分の定流量で、酸化極側に酸化ガスを14.0 ml/分の流量、酸素濃度を10、21、40、100%と変化させた条件とし、その時に外部から直流電源を用いて酸化極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と酸化極の運転電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度、エネルギー効率について検討を行った。ここで、酸素濃度21%のガスには空気を使い、酸素濃度10%のガスには空気に酸素を混合することによって調製したもの、酸素濃度40%のガスには空気に酸素(酸素濃度100%)を混合することによって調製したものを利用した。

【0134】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図65に、運転電圧と水素生成速度の関係を図66に示す。

これより、いずれの酸素濃度においても、 0.03 A/cm^2 以上の領域では、印加し

た電流密度と水素生成速度はほぼ比例することが分かった。

また、水素発生量は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧400mV以上で水素が発生し、酸素濃度が高い方が低い運転電圧でも水素が発生しやすく、400～800mVで水素生成速度はほぼ一定であるが、800mV以上で増加の傾向を示した。

【0135】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図67に示す。

印加電圧が1000mV付近でも、エネルギー効率は100%以上であり、特に、印加電圧600mV以下で、酸素濃度が高い場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。

【0136】

(水素製造例3-8)

水素製造例3-1と同じ水素製造セル(但し、空気極は、液体である過酸化水素を流す酸化極とした)を用いて、水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、セル温度30℃、50℃、70℃、90℃で、燃料極側に1Mのメタノール水溶液(燃料)を5ml/分の流量、酸化極側に1Mの H_2O_2 (過酸化水素)を2.6～5.5ml/分の流量で流し、その時に外部から直流電源を用いて酸化極と燃料極間に流れる電流を変化させながら、燃料極と酸化極の運転電圧、燃料極側で発生する水素の生成速度、エネルギー効率について検討を行った。

ここで、過酸化水素の流量は、各温度において開回路電圧がほぼ500mVとなるように調整した。

【0137】

この試験における、印加した電流密度と水素生成速度の関係を図68に、運転電圧と水素生成速度の関係を図69に示す。

これより、水素生成速度は運転電圧に依存する傾向を示し、運転電圧500mV以上で水素が発生し、800mV以上で増加の傾向を示し、運転温度が高い方が水素が発生しやすいことが分かった。

【0138】

また、運転電圧とエネルギー効率の関係を図70に示す。

運転電圧が1000mV付近でも、エネルギー効率は100%以上であり、特に、運転電圧800mV以下で、温度90℃の場合に、エネルギー効率が高いことが分かった。

【0139】

ここで、重要な点は、上記実施例3では水素製造セルに外部から印加した電流以上の水素を取り出していることである。言いかえると実施例3の水素製造セルでは、投入した電気エネルギー以上のエネルギーの水素を製造していることになる。しかも、30～90℃といった脅威的な低温度での改質であり、従来にない、全く新規な水素製造装置であると考えられるから、この水素製造装置を水素供給システムで使用するることによる効果は大きい。

【0140】

以上のように、本発明の水素供給システムで使用する水素製造装置は、有機物を含む燃料を100℃以下で分解して水素を含むガスを製造することができるものであるから、燃料電池自動車に搭載した水素貯蔵容器に容易に水素を供給することができる。

【図面の簡単な説明】

【0141】

【図1】本発明の水素供給システムのシステムフローの一例を示す図である。

【図2】実施例1における水素製造セル(外部から電気エネルギーを供給しないもの)の概略図である。

【図3】異なる温度(30～70℃)における空気流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係を示す図である(水素製造例1-1)。

【図4】異なる温度(30～70℃)におけるオープン電圧と水素生成速度との関係を示す図である(水素製造例1-1)。

【図5】異なる燃料流量における空気流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係

(温度70℃)を示す図である(水素製造例1-2)。

【図6】異なる燃料流量におけるオープン電圧と水素生成速度との関係(温度70℃)を示す図である(水素製造例1-2)。

【図7】異なる燃料濃度における空気流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係(温度70℃)を示す図である(水素製造例1-3)。

【図8】異なる燃料濃度におけるオープン電圧と水素生成速度との関係(温度70℃)を示す図である(水素製造例1-3)。

【図9】厚さの異なる電解質膜における空気流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係を示す図である(水素製造例1-4)。

【図10】厚さの異なる電解質膜におけるオープン電圧と水素生成速度との関係を示す図である(水素製造例1-4)。

【図11】異なる温度(30~90℃)における空気流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係を示す図である(水素製造例1-5)。

【図12】異なる温度(30~90℃)におけるオープン電圧と水素生成速度との関係(酸化剤:空気)を示す図である(水素製造例1-5)。

【図13】異なる燃料流量における空気流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係(温度50℃)を示す図である(水素製造例1-6)。

【図14】異なる燃料流量におけるオープン電圧と水素生成速度との関係(温度50℃)を示す図である(水素製造例1-6)。

【図15】異なる燃料濃度における空気流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係(温度50℃)を示す図である(水素製造例1-7)。

【図16】異なる燃料濃度におけるオープン電圧と水素生成速度との関係(温度50℃)を示す図である(水素製造例1-7)。

【図17】異なる酸素濃度における酸化ガス流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係(温度50℃)を示す図である(水素製造例1-8)。

【図18】異なる酸素濃度におけるオープン電圧と水素生成速度との関係(温度50℃)を示す図である(水素製造例1-8)。

【図19】異なる温度(30~90℃)における H_2O_2 流量と水素生成速度及びオープン電圧との関係を示す図である(水素製造例1-10)。

【図20】異なる温度(30~90℃)におけるオープン電圧と水素生成速度との関係(酸化剤: H_2O_2)を示す図である(水素製造例1-10)。

【図21】実施例2における水素製造セル(電気エネルギーを取り出す手段を備えたもの)の概略図である。

【図22】異なる空気流量における取り出した電流密度と運転電圧との関係(放電:温度50℃)を示す図である(水素製造例2-1)。

【図23】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係(放電:温度50℃)を示す図である(水素製造例2-1)。

【図24】異なる空気流量における取り出した電流密度と運転電圧との関係(放電:温度30℃)を示す図である(水素製造例2-2)。

【図25】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係(放電:温度30℃)を示す図である(水素製造例2-2)。

【図26】異なる空気流量における取り出した電流密度と運転電圧との関係(放電:温度70℃)を示す図である(水素製造例2-3)。

【図27】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係(放電:温度70℃)を示す図である(水素製造例2-3)。

【図28】異なる空気流量における取り出した電流密度と運転電圧との関係(放電:温度90℃)を示す図である(水素製造例2-4)。

【図29】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係(放電:温度90℃)を示す図である(水素製造例2-4)。

【図30】異なる温度における取り出した電流密度と運転電圧との関係(放電:空気

流量 50 ml / 分) を示す図である。

【図 3 1】異なる温度における運転電圧と水素生成速度との関係 (放電: 空気流量 50 ml / 分) を示す図である。

【図 3 2】異なる温度における取り出した電流密度と運転電圧との関係 (放電: 空気流量 100 ml / 分) を示す図である。

【図 3 3】異なる温度における運転電圧と水素生成速度との関係 (放電: 空気流量 100 ml / 分) を示す図である。

【図 3 4】異なる燃料流量における取り出した電流密度と運転電圧との関係 (放電: 温度 50℃) を示す図である (水素製造例 2-5)。

【図 3 5】異なる燃料流量における運転電圧と水素生成速度との関係 (放電: 温度 50℃) を示す図である (水素製造例 2-5)。

【図 3 6】異なる燃料濃度における取り出した電流密度と運転電圧との関係 (放電: 温度 50℃) を示す図である (水素製造例 2-6)。

【図 3 7】異なる燃料濃度における運転電圧と水素生成速度との関係 (放電: 温度 50℃) を示す図である (水素製造例 2-6)。

【図 3 8】異なる酸素濃度における取り出した電流密度と運転電圧との関係 (放電: 温度 50℃) を示す図である (水素製造例 2-7)。

【図 3 9】異なる酸素濃度における運転電圧と水素生成速度との関係 (放電: 温度 50℃) を示す図である (水素製造例 2-7)。

【図 4 0】異なる温度における取り出した電流密度と運転電圧との関係 (放電: 酸化剤 H_2O_2) を示す図である (水素製造例 2-8)。

【図 4 1】異なる温度における運転電圧と水素生成速度との関係 (放電: 酸化剤 H_2O_2) を示す図である (水素製造例 2-8)。

【図 4 2】実施例 3 における水素製造セル (外部から電気エネルギーを印加する手段を備えたもの) の概略図である。

【図 4 3】異なる空気流量における印加した電流密度と水素生成速度との関係 (充電: 温度 50℃) を示す図である (水素製造例 3-1)。

【図 4 4】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係 (充電: 温度 50℃) を示す図である (水素製造例 3-1)。

【図 4 5】異なる空気流量における印加した電流密度と運転電圧との関係 (充電: 温度 50℃) を示す図である (水素製造例 3-1)。

【図 4 6】異なる空気流量における運転電圧とエネルギー効率の関係 (充電: 温度 50℃) を示す図である (水素製造例 3-1)。

【図 4 7】異なる空気流量における印加した電流密度と水素生成速度との関係 (充電: 温度 30℃) を示す図である (水素製造例 3-2)。

【図 4 8】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係 (充電: 温度 30℃) を示す図である (水素製造例 3-2)。

【図 4 9】異なる空気流量における運転電圧とエネルギー効率の関係 (充電: 温度 30℃) を示す図である (水素製造例 3-2)。

【図 5 0】異なる空気流量における印加した電流密度と水素生成速度との関係 (充電: 温度 70℃) を示す図である (水素製造例 3-3)。

【図 5 1】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係 (充電: 温度 70℃) を示す図である (水素製造例 3-3)。

【図 5 2】異なる空気流量における運転電圧とエネルギー効率の関係 (充電: 温度 70℃) を示す図である (水素製造例 3-3)。

【図 5 3】異なる空気流量における印加した電流密度と水素生成速度との関係 (充電: 温度 90℃) を示す図である (水素製造例 3-4)。

【図 5 4】異なる空気流量における運転電圧と水素生成速度との関係 (充電: 温度 90℃) を示す図である (水素製造例 3-4)。

【図 5 5】異なる空気流量における運転電圧とエネルギー効率の関係 (充電: 温度 9

0℃)を示す図である(水素製造例3-4)。

【図56】異なる温度における印加した電流密度と水素生成速度との関係(充電:空気流量50ml/分)を示す図である。

【図57】異なる温度における運転電圧と水素生成速度との関係(充電:空気流量50ml/分)を示す図である。

【図58】異なる温度における運転電圧とエネルギー効率の関係(充電:空気流量50ml/分)を示す図である。

【図59】異なる燃料流量における印加した電流密度と水素生成速度との関係(充電:温度50℃)を示す図である(水素製造例3-5)。

【図60】異なる燃料流量における運転電圧と水素生成速度との関係(充電:温度50℃)を示す図である(水素製造例3-5)。

【図61】異なる燃料流量における運転電圧とエネルギー効率の関係(充電:温度50℃)を示す図である(水素製造例3-5)。

【図62】異なる燃料濃度における印加した電流密度と水素生成速度との関係(充電:温度50℃)を示す図である(水素製造例3-6)。

【図63】異なる燃料濃度における運転電圧と水素生成速度との関係(充電:温度50℃)を示す図である(水素製造例3-6)。

【図64】異なる燃料濃度における運転電圧とエネルギー効率の関係(充電:温度50℃)を示す図である(水素製造例3-6)。

【図65】異なる酸素濃度における印加した電流密度と水素生成速度との関係(充電:温度50℃)を示す図である(水素製造例3-7)。

【図66】異なる酸素濃度における運転電圧と水素生成速度との関係(充電:温度50℃)を示す図である(水素製造例3-7)。

【図67】異なる酸素濃度における運転電圧とエネルギー効率の関係(充電:温度50℃)を示す図である(水素製造例3-7)。

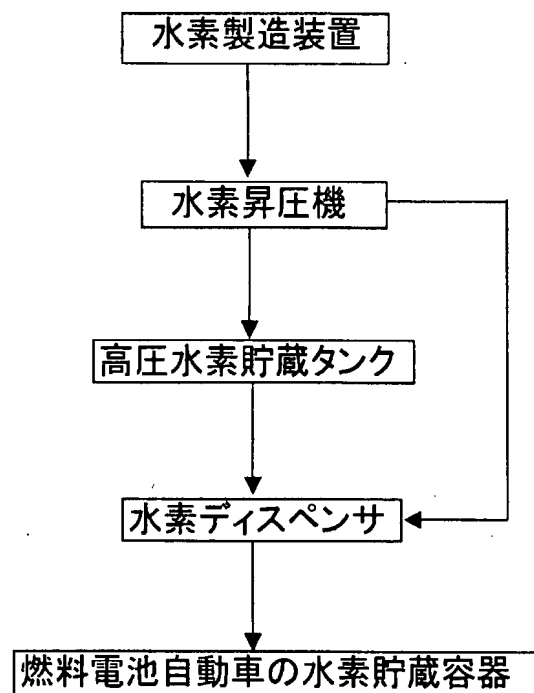
【図68】異なる温度における印加した電流密度と水素生成速度との関係(充電:酸化剤 H_2O_2)を示す図である(水素製造例3-8)。

【図69】異なる温度における運転電圧と水素生成速度との関係(充電:酸化剤 H_2O_2)を示す図である(水素製造例3-8)。

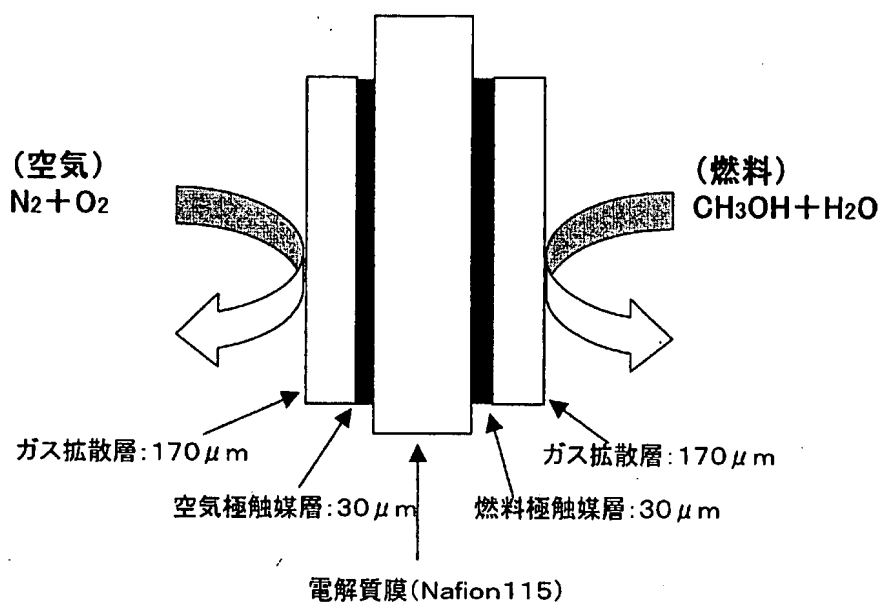
【図70】異なる温度における運転電圧とエネルギー効率の関係(充電:酸化剤 H_2O_2)を示す図である(水素製造例3-8)。

【書類名】 図面

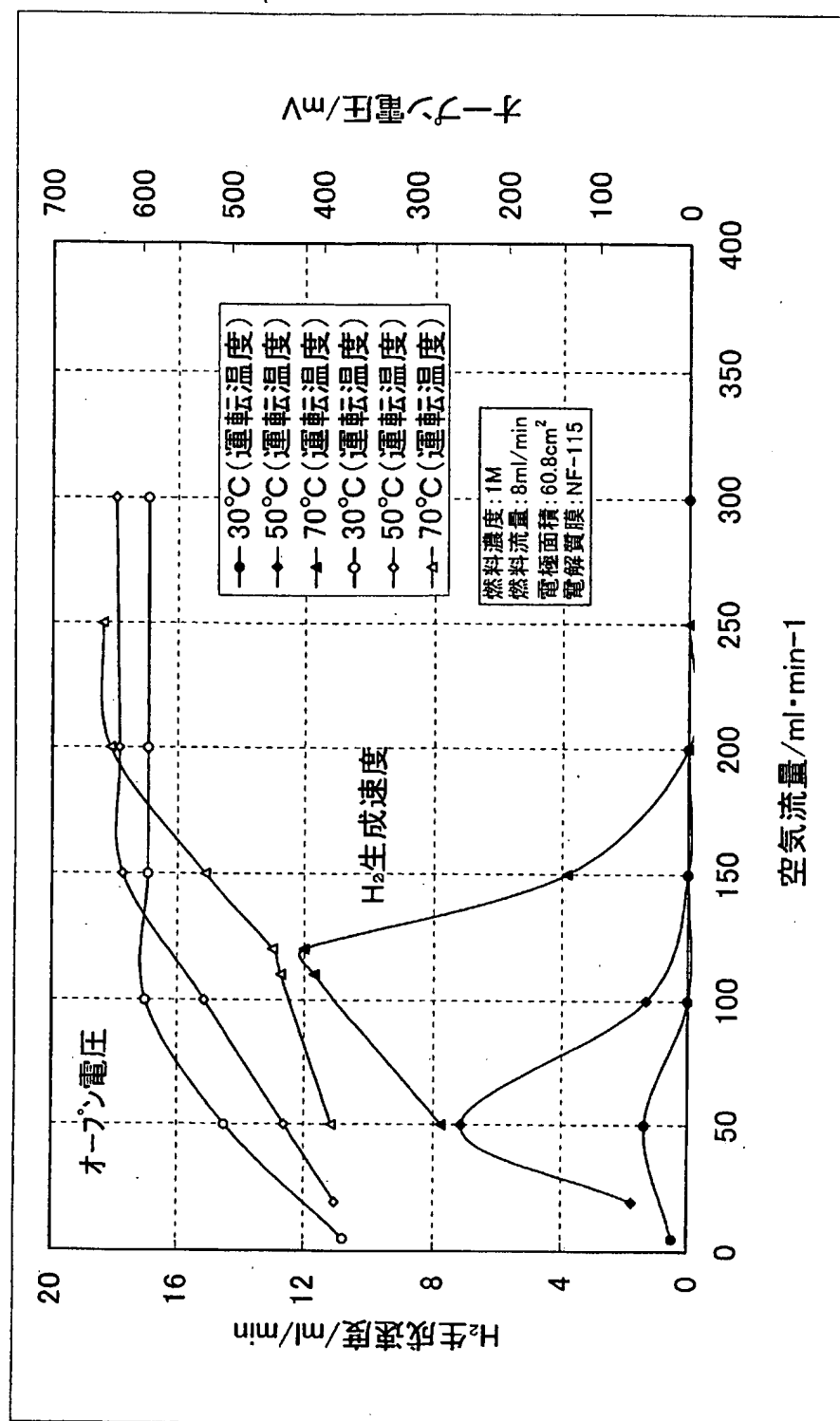
【図 1】



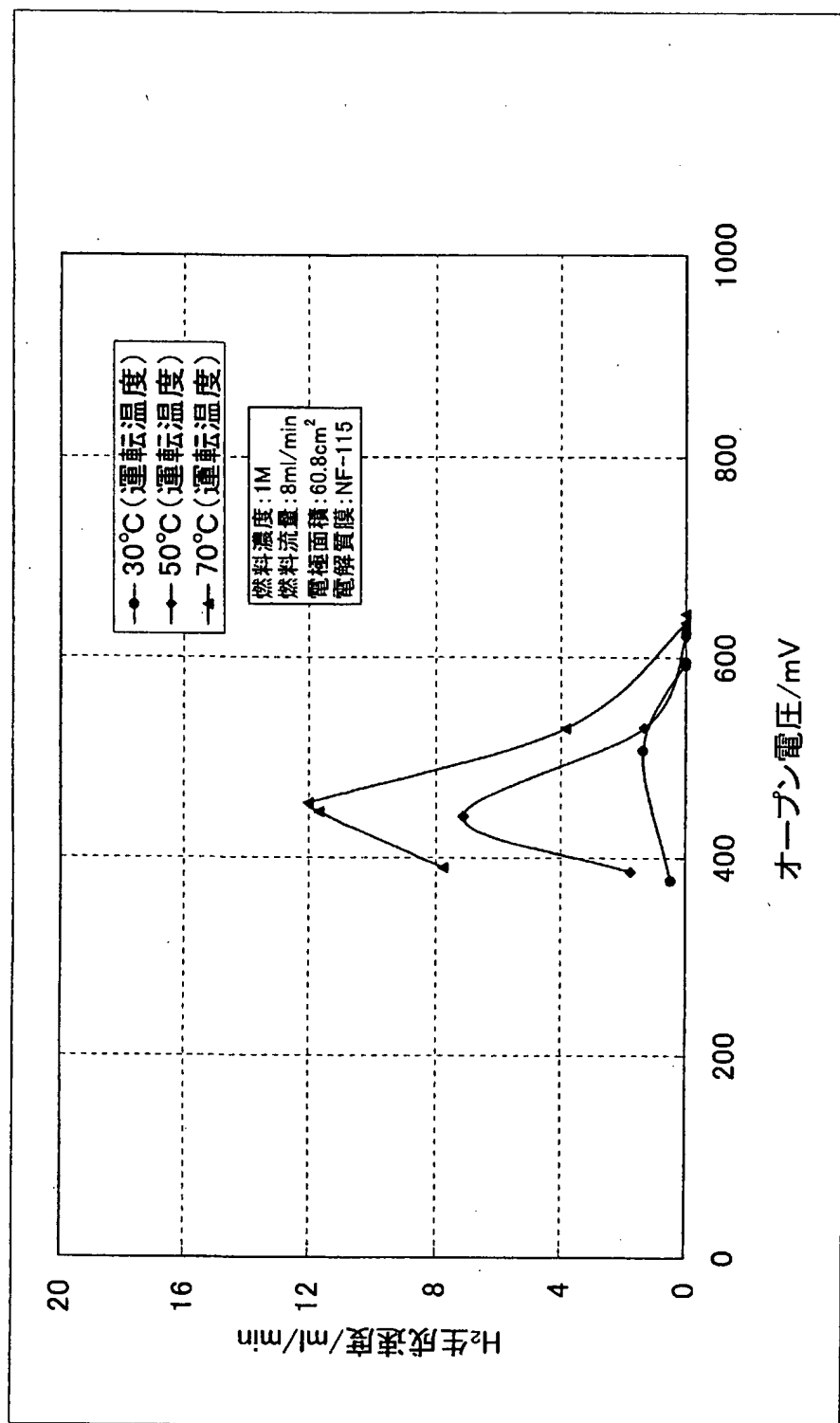
【図 2】



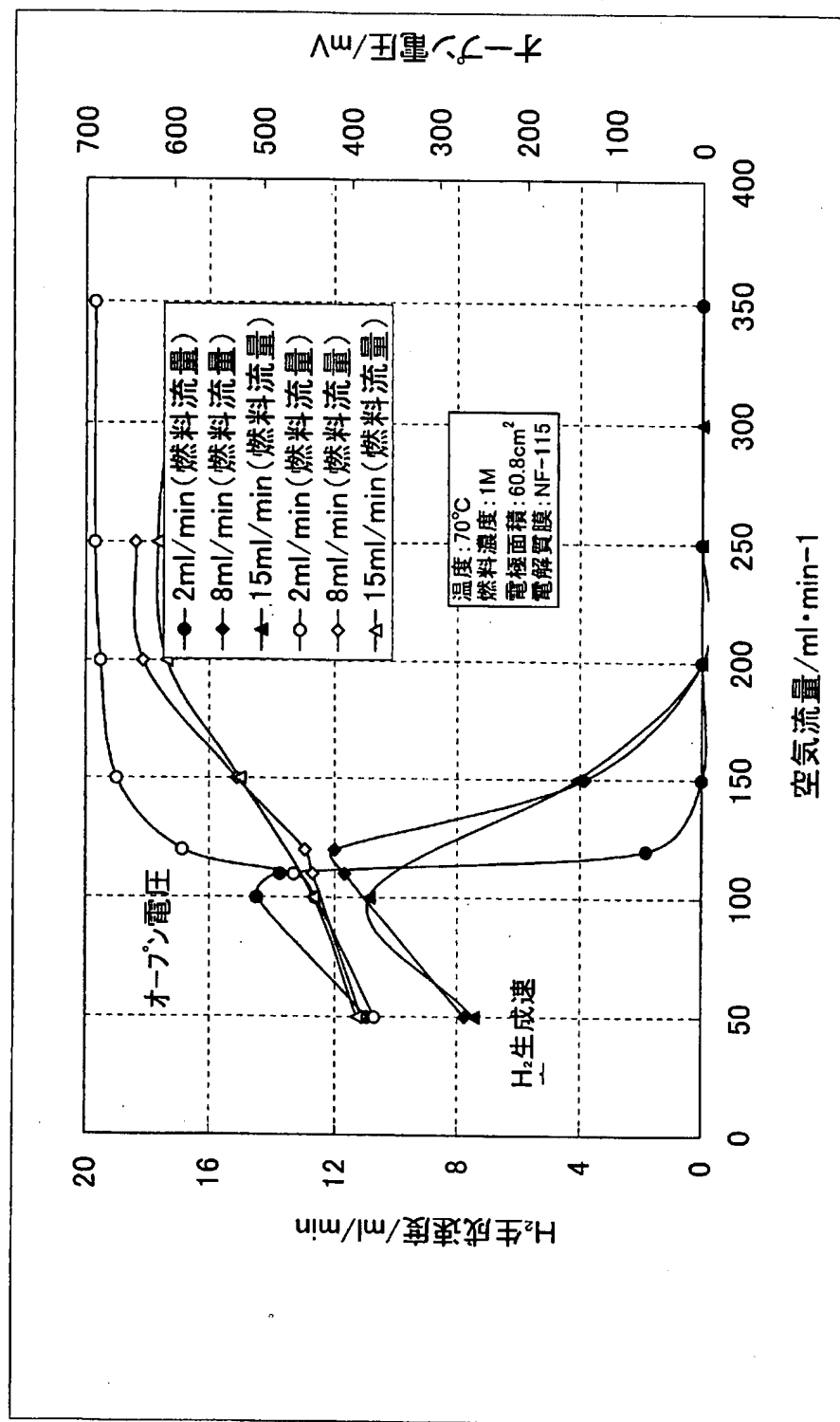
【図 3】



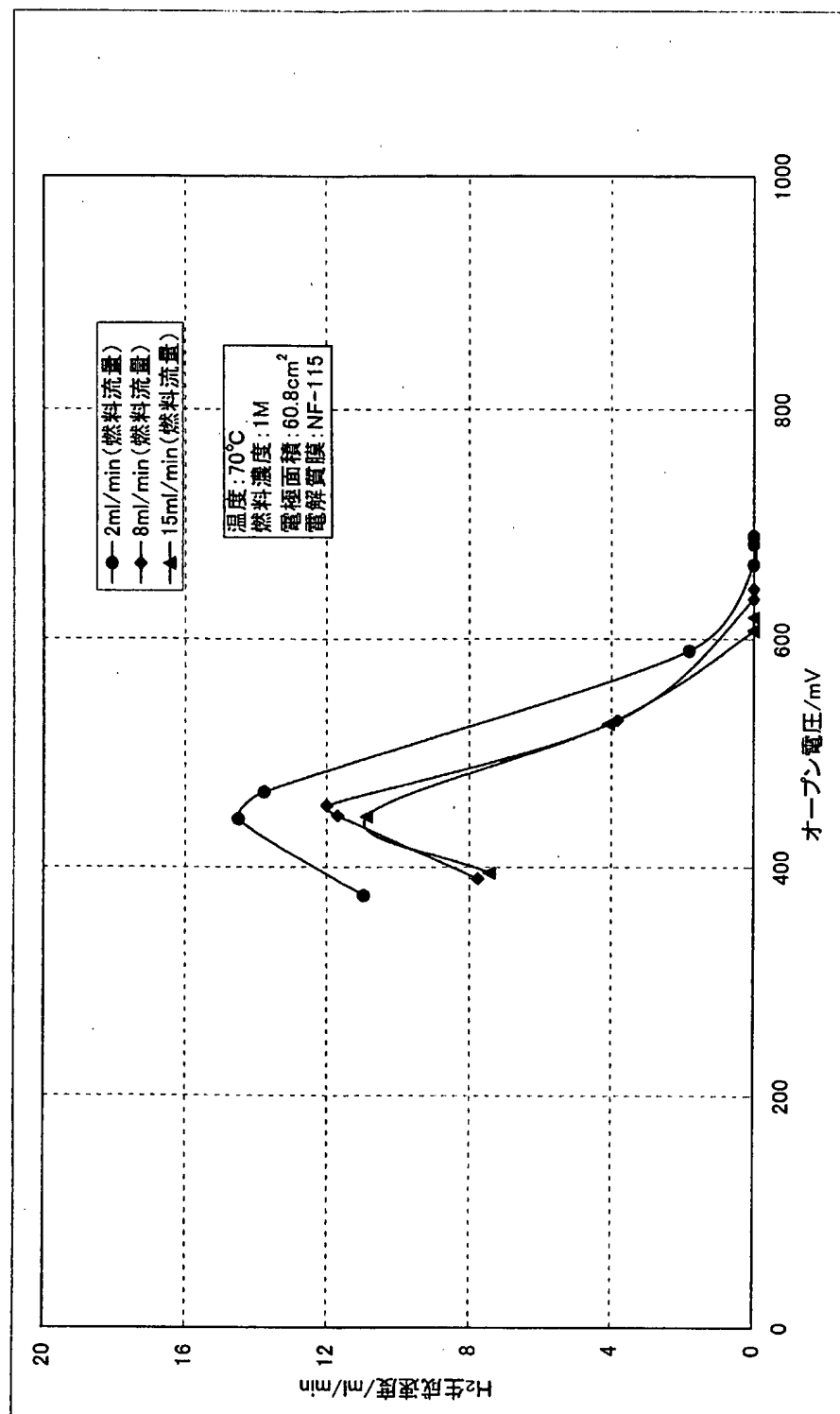
【図 4】



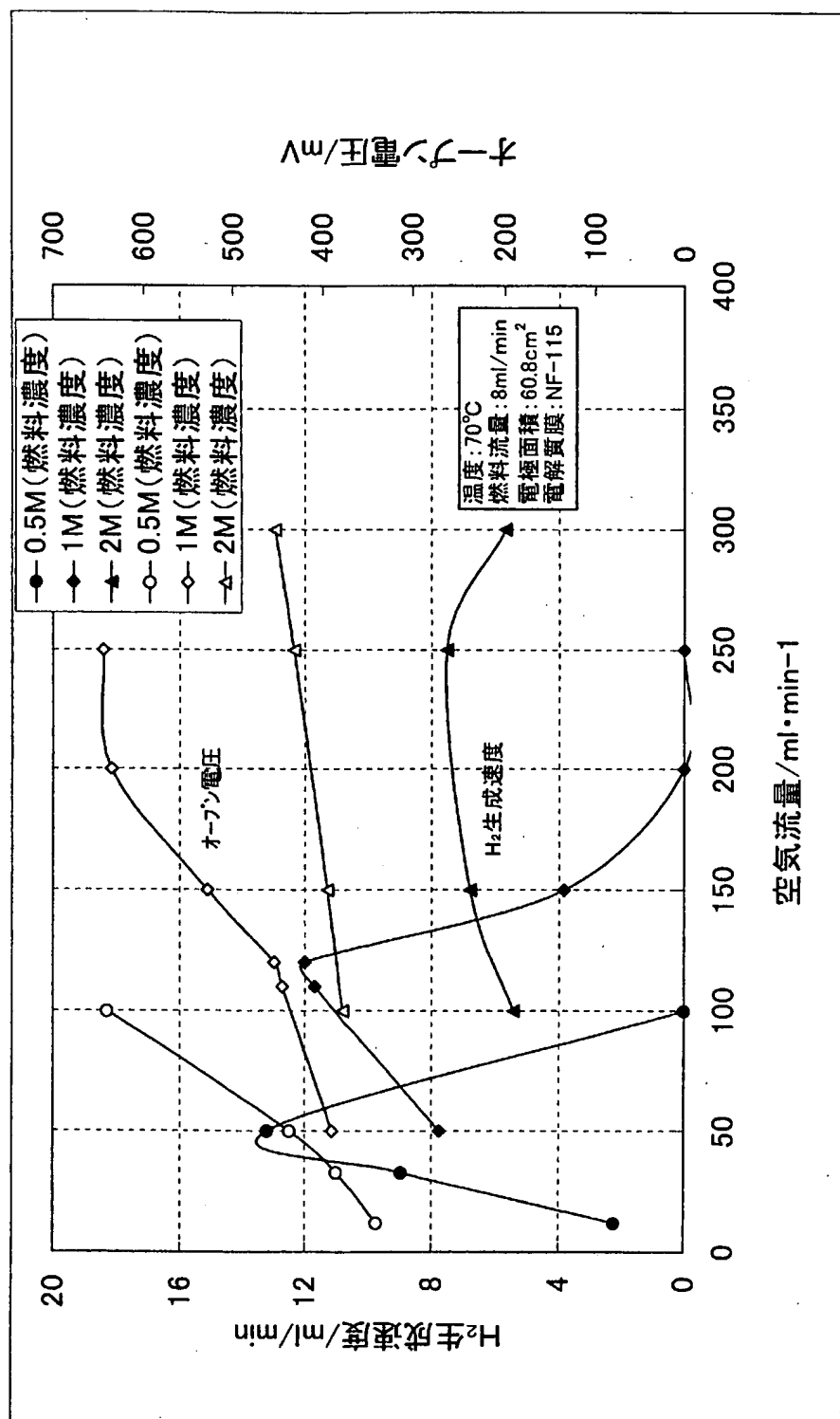
【図 5】



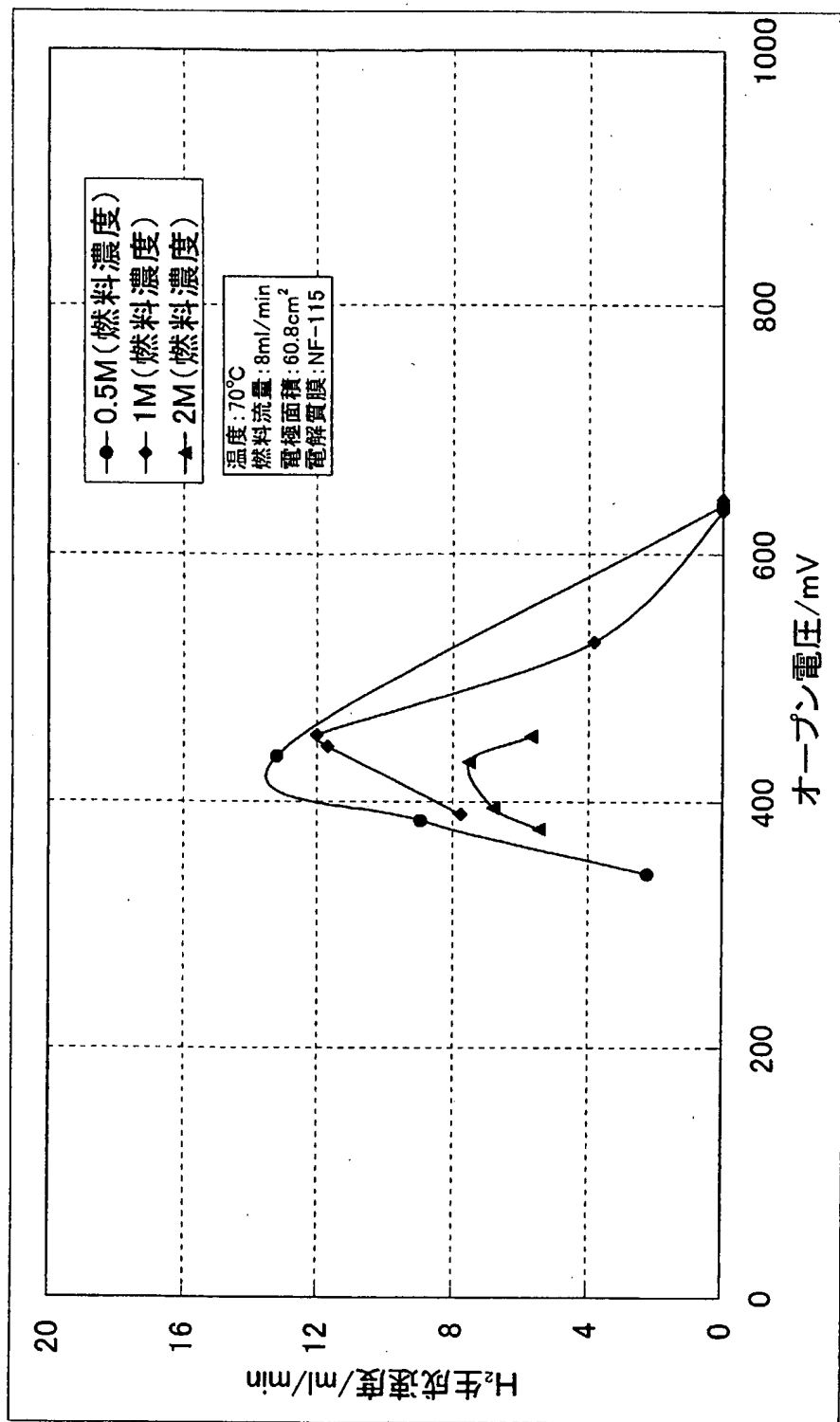
【図 6】



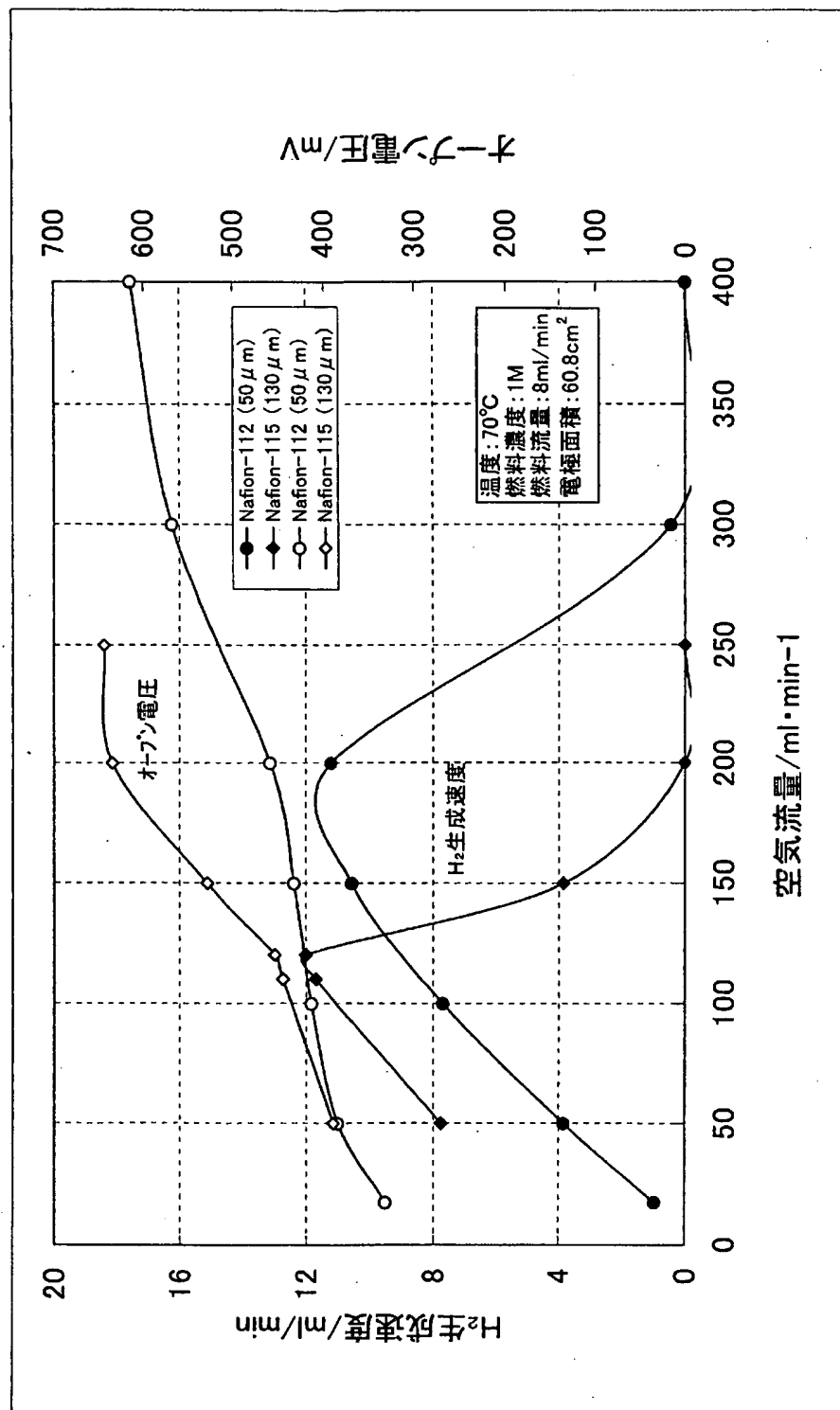
【図 7】



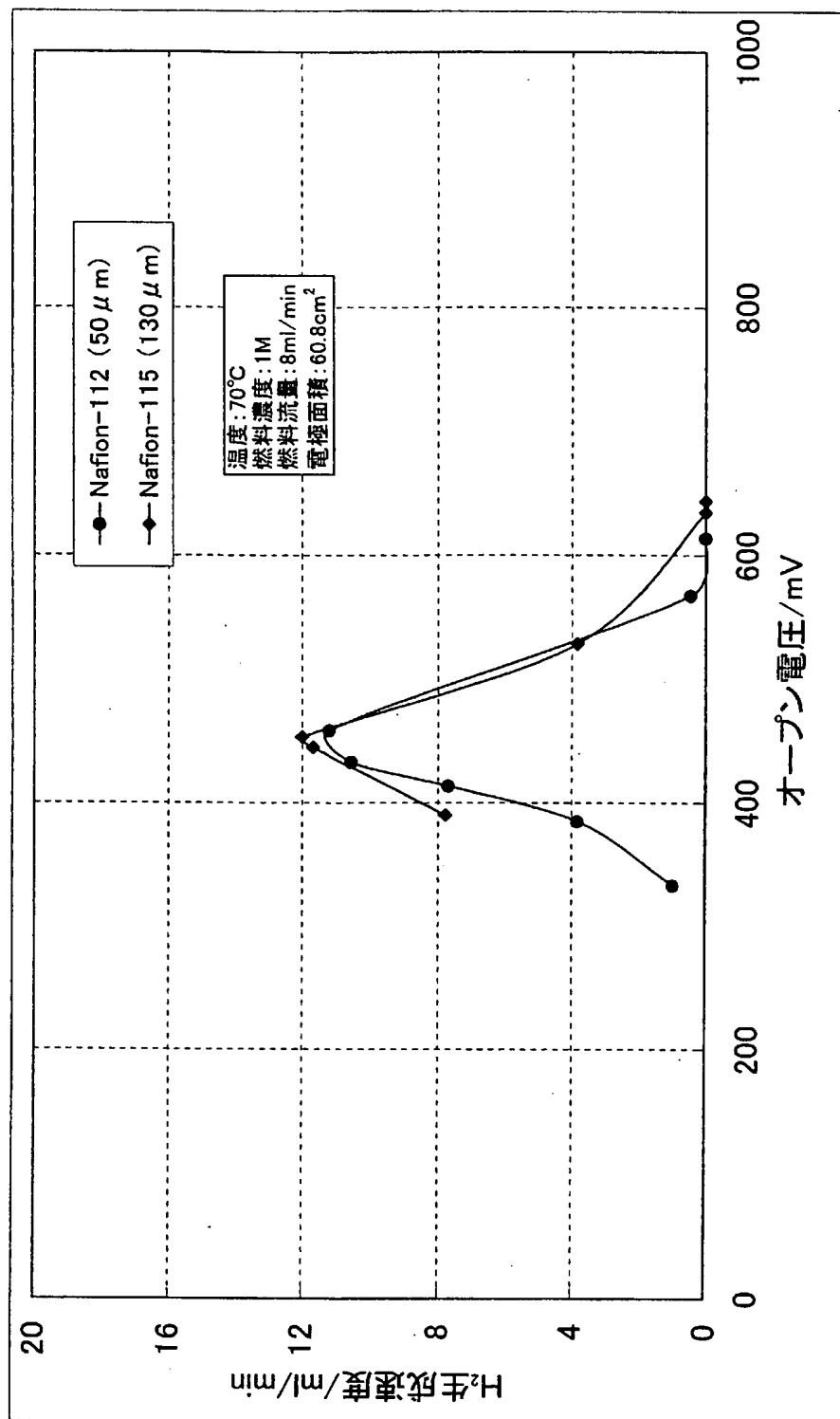
【図 8】



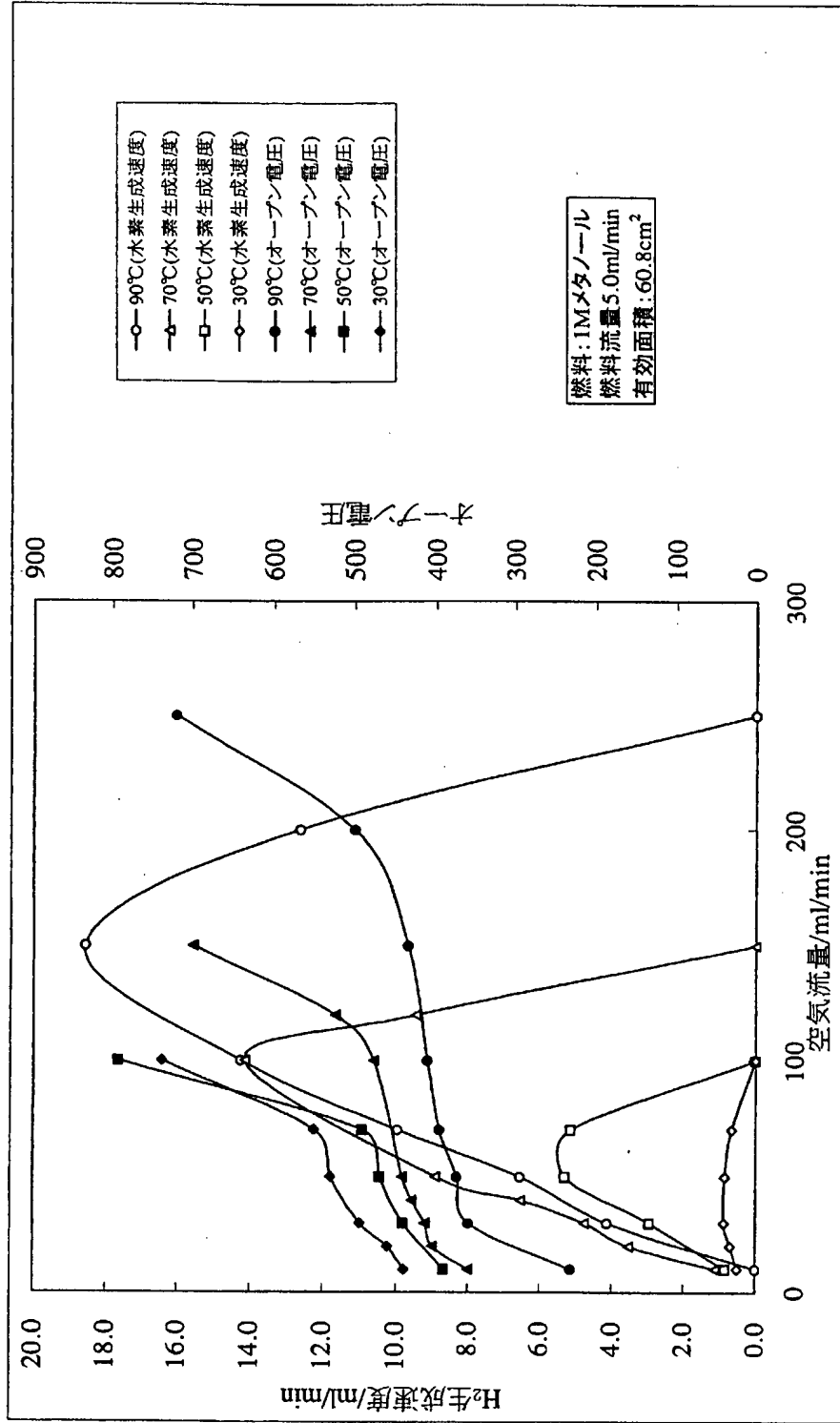
【図 9】



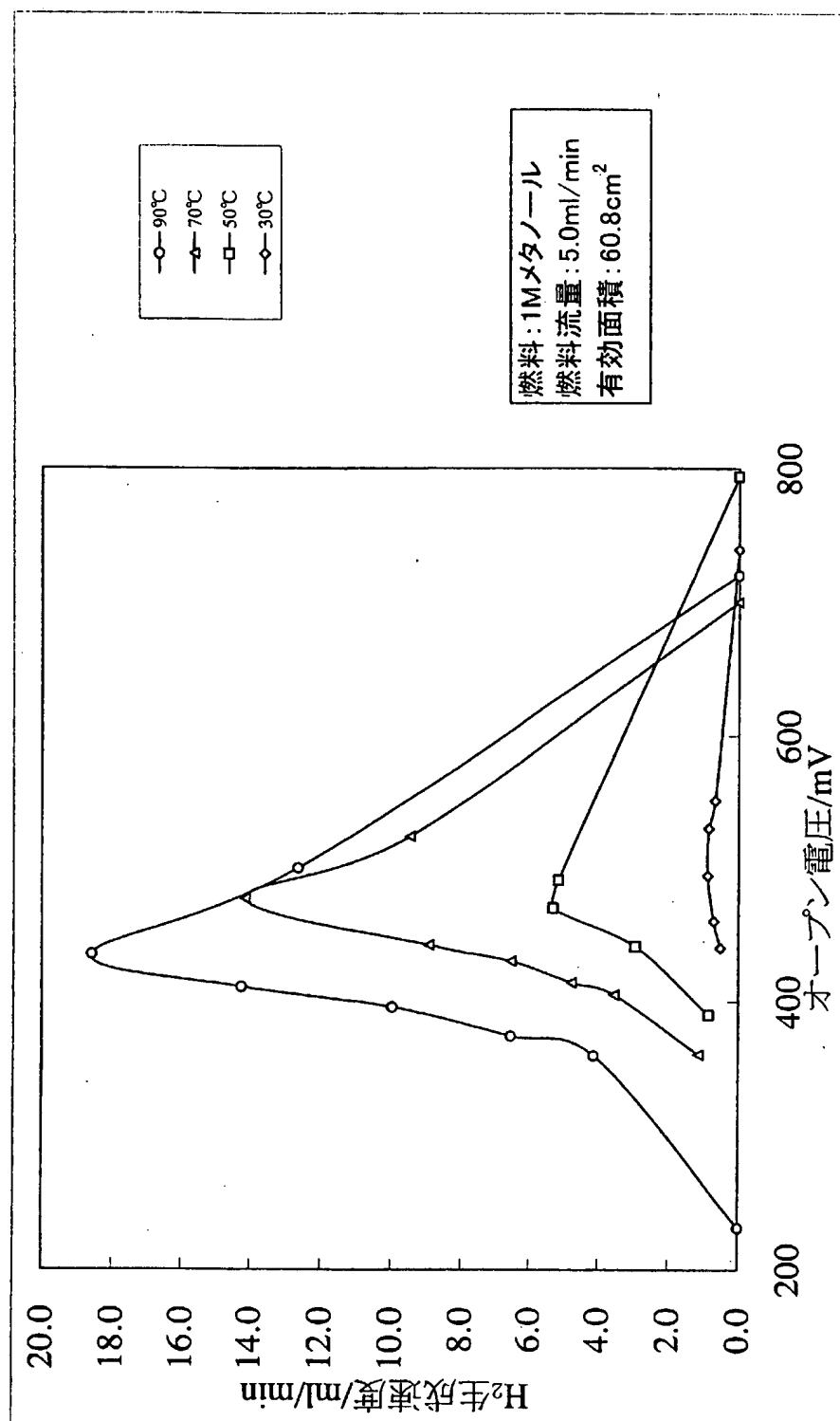
【図 10】



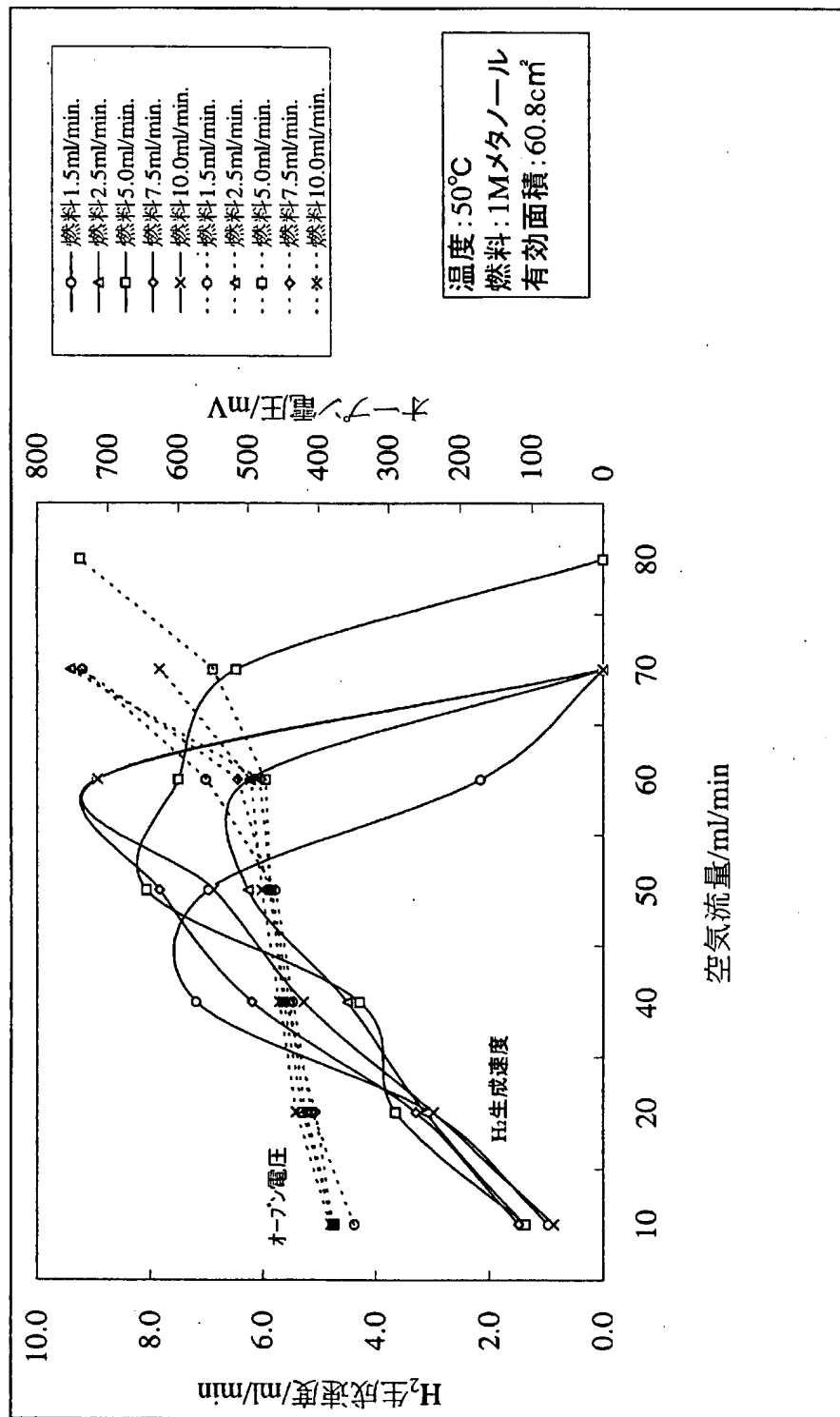
【図 1 1】



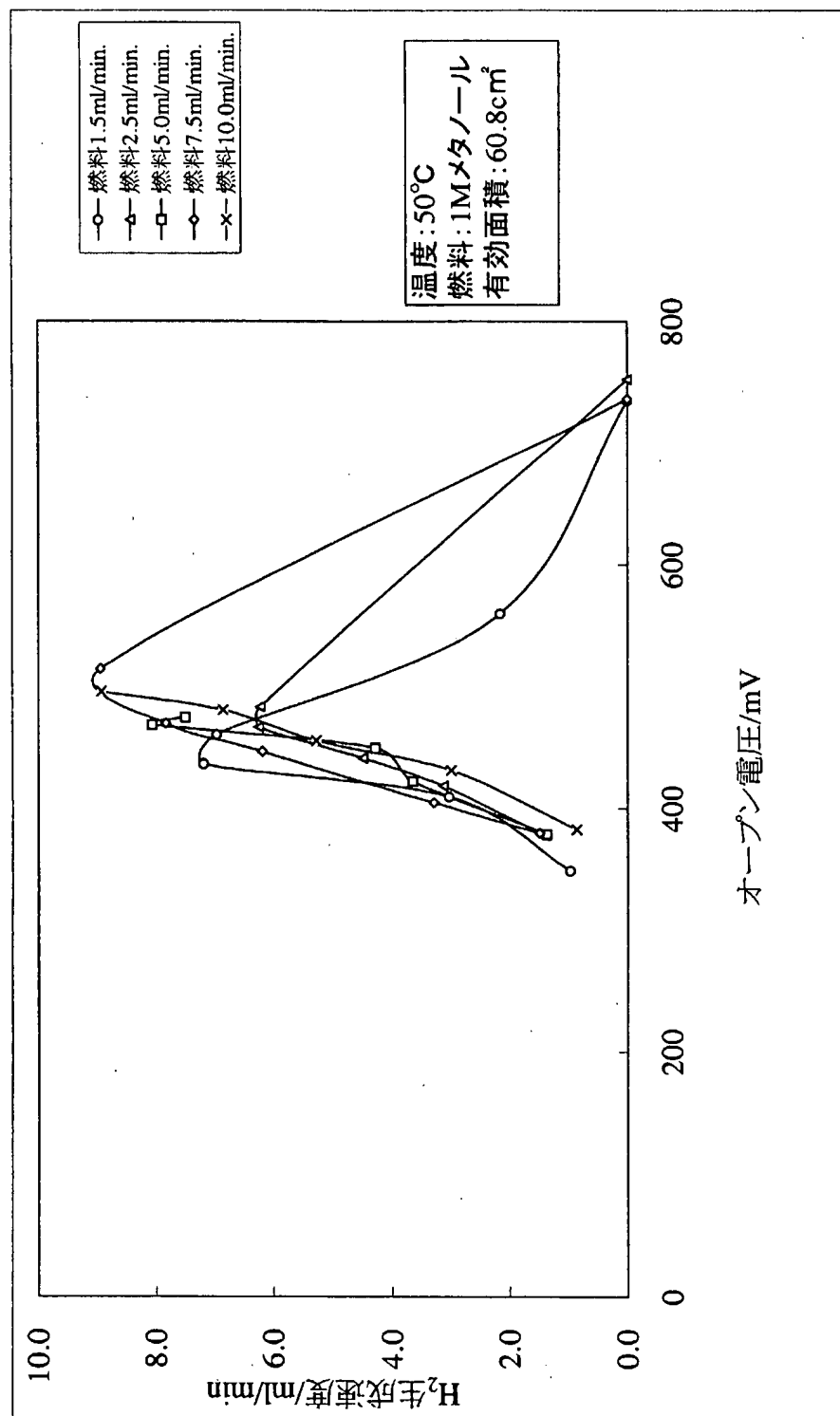
【図 1 2】



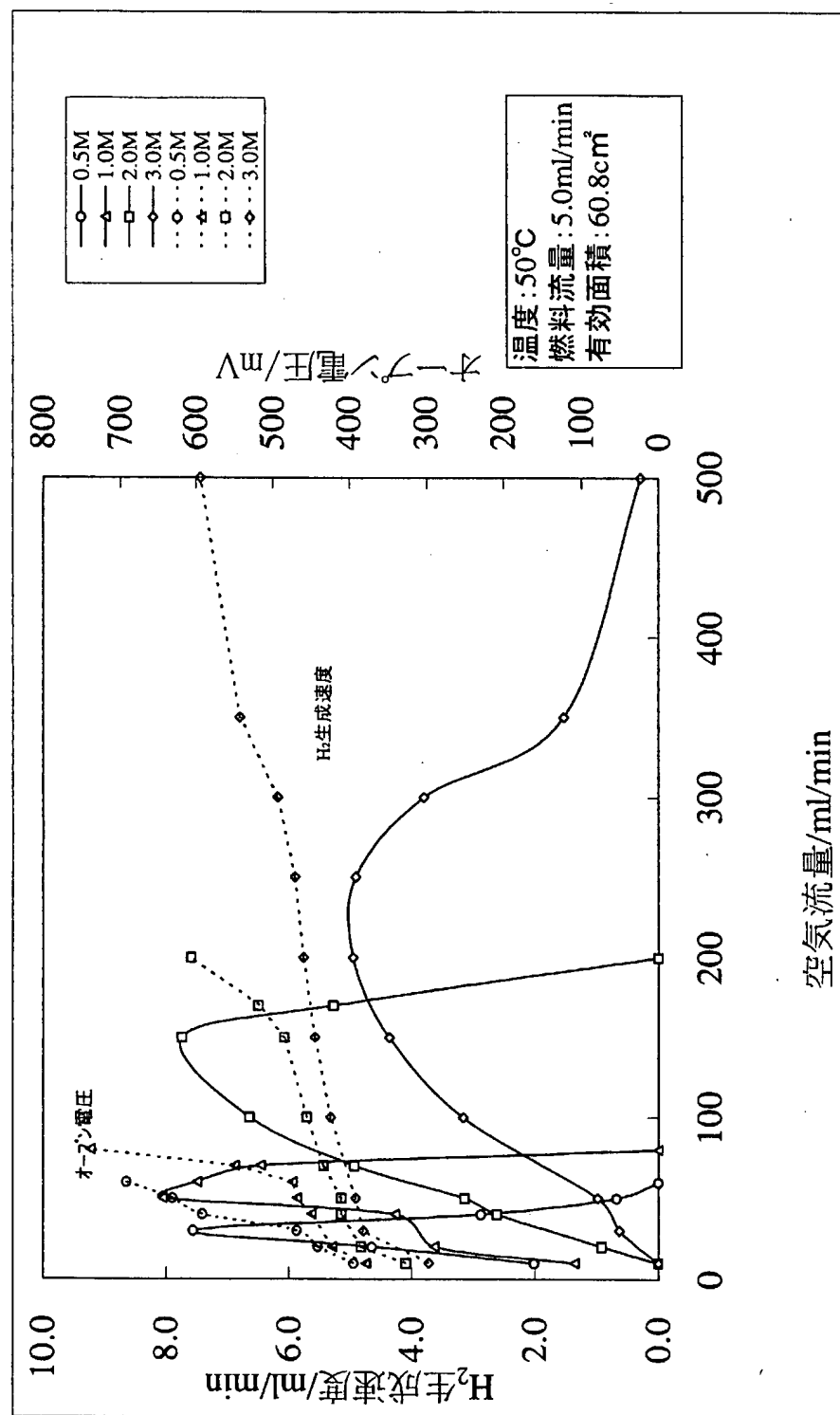
【図 13】



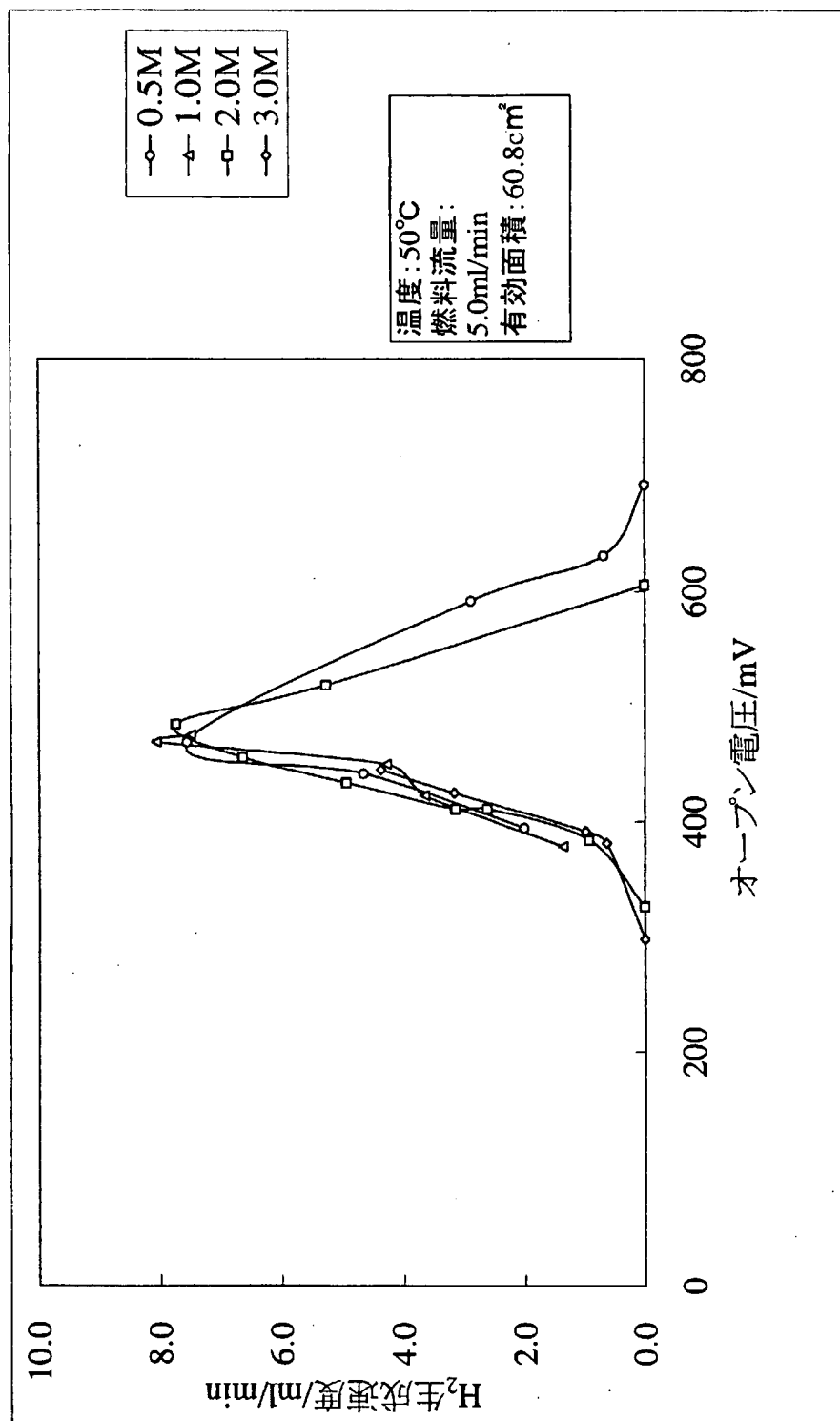
【図 1 4】



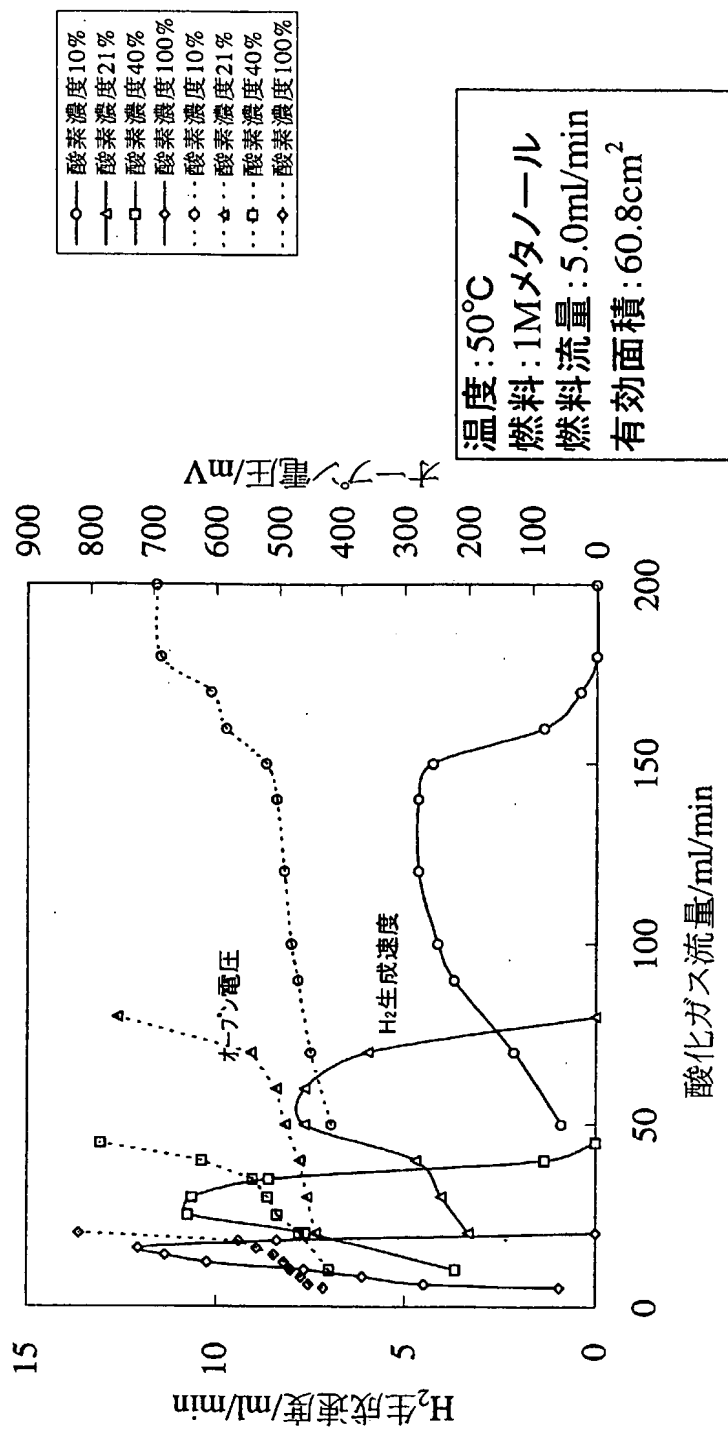
【図 15】



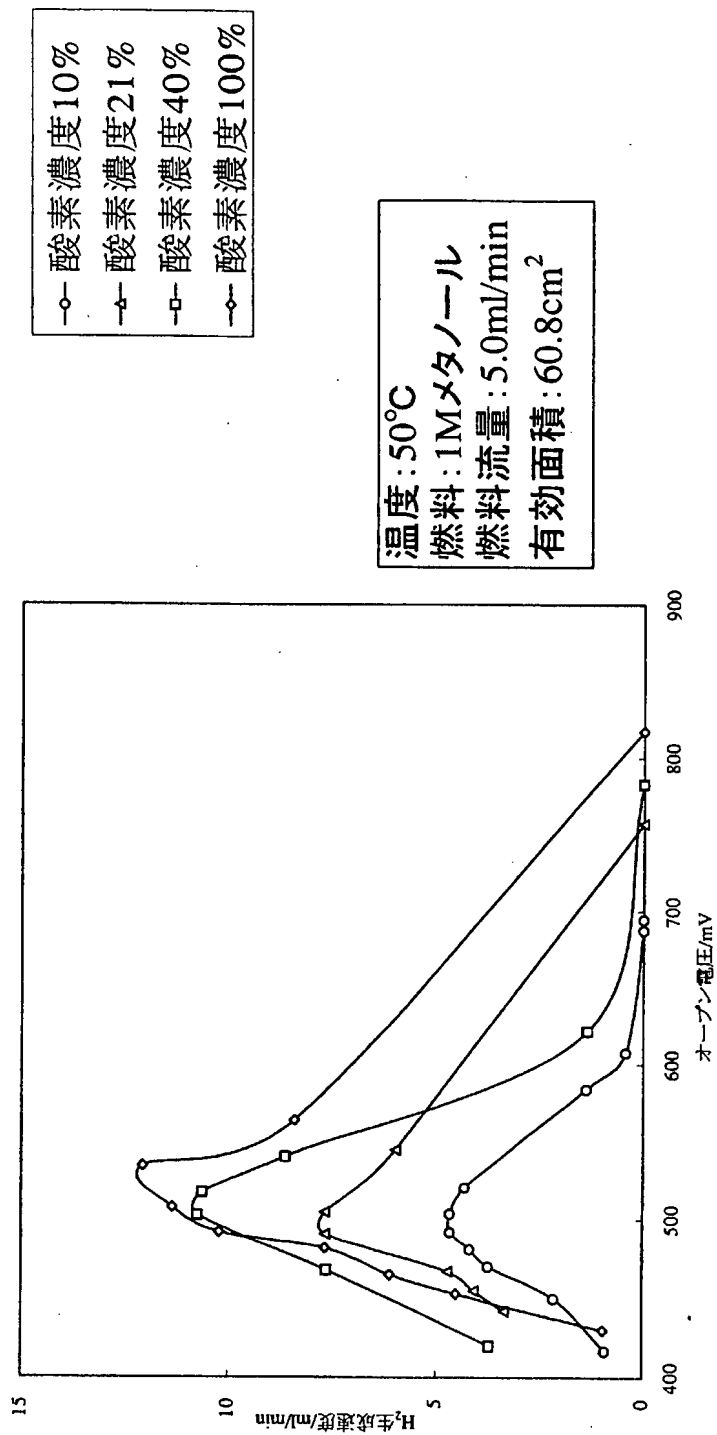
【図 16】



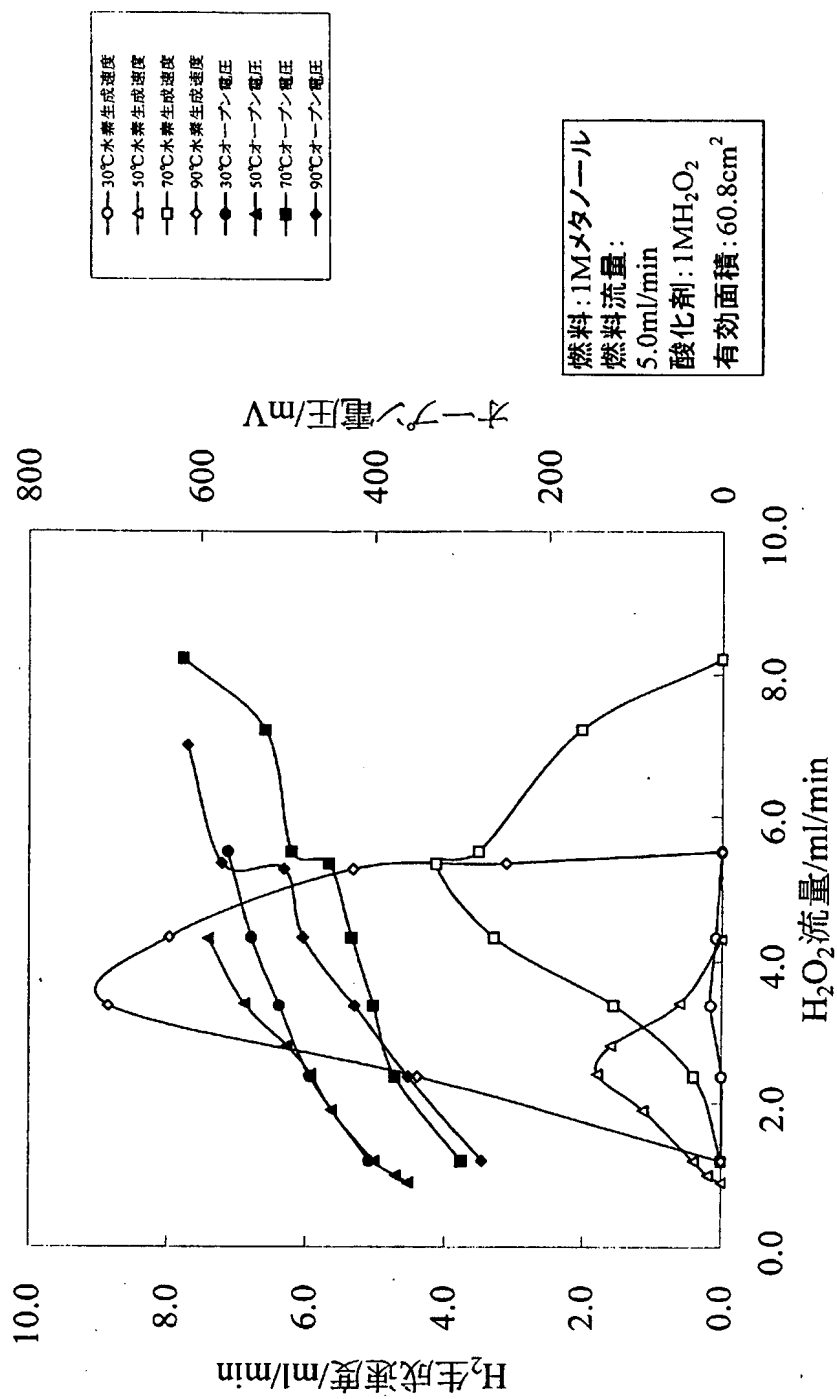
【図 1 7】



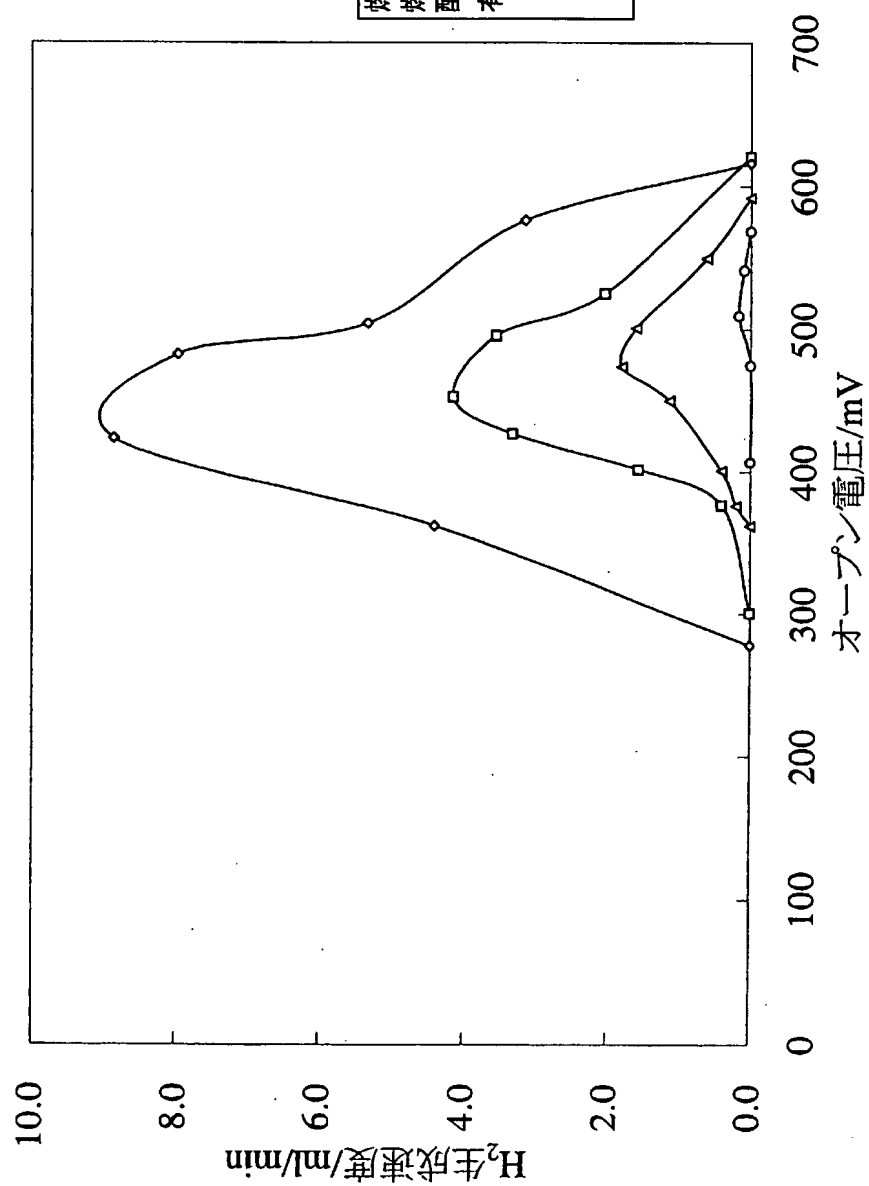
【図 18】



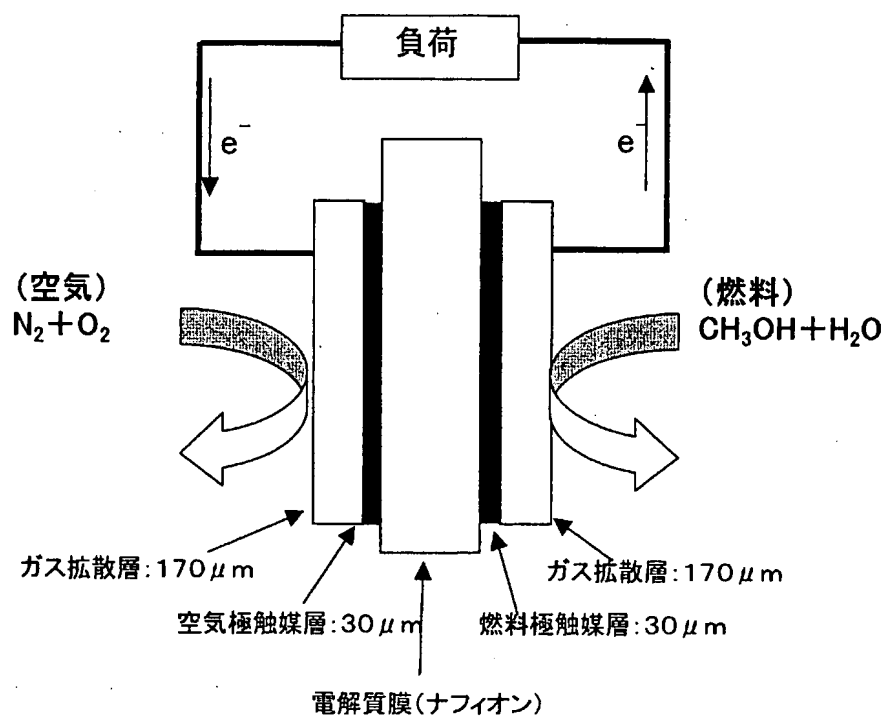
【圖 19】



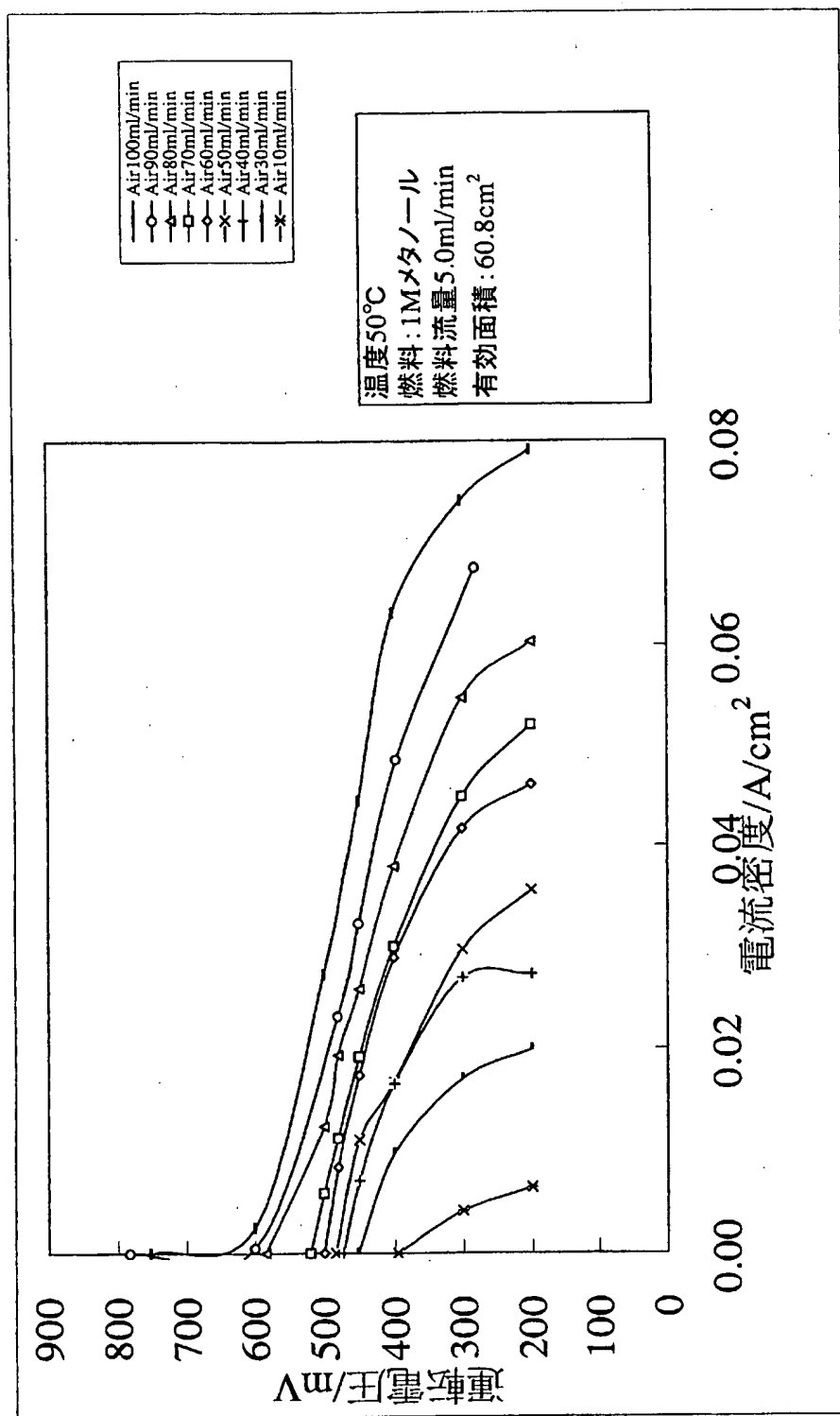
【図 2 0】



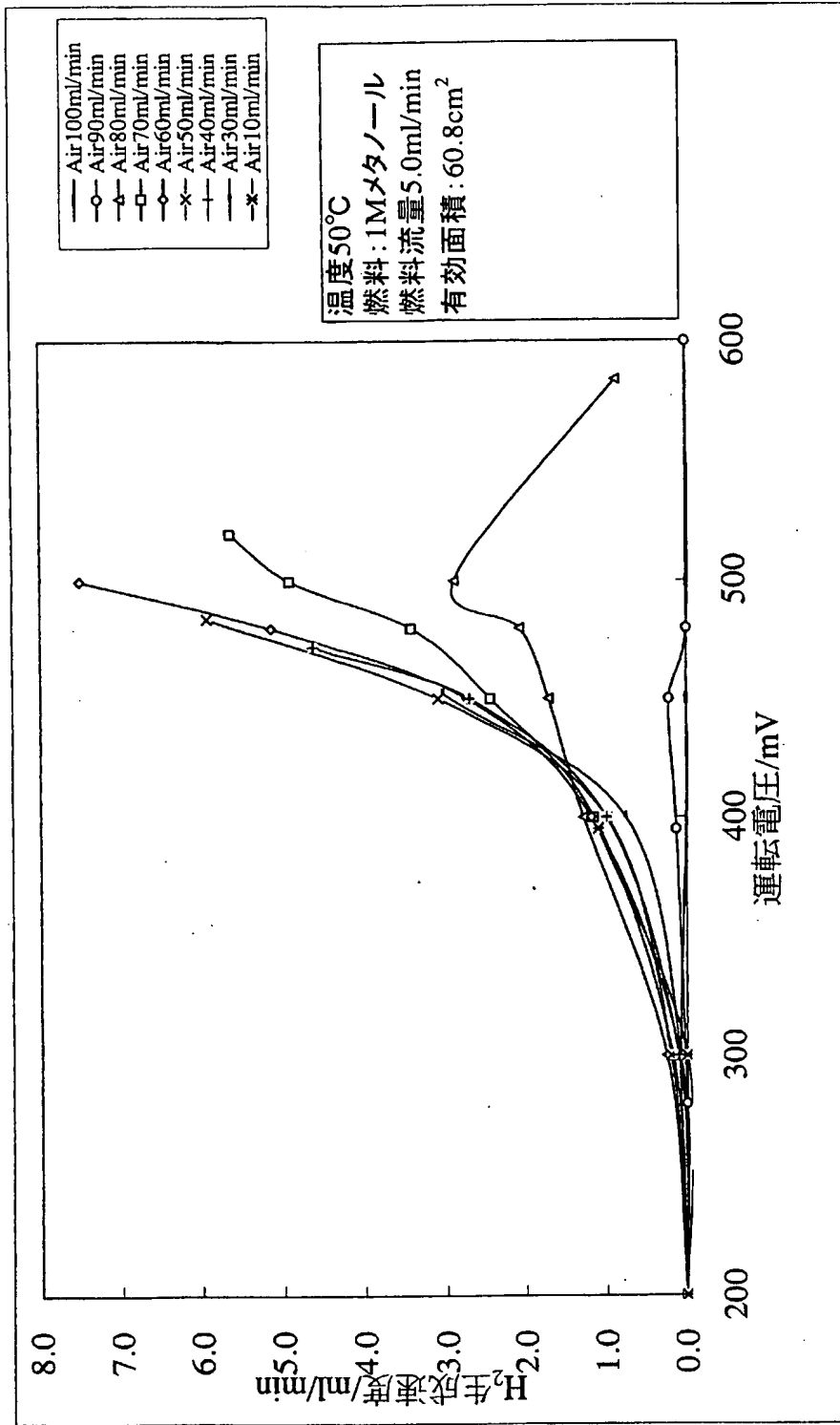
【図 2 1】



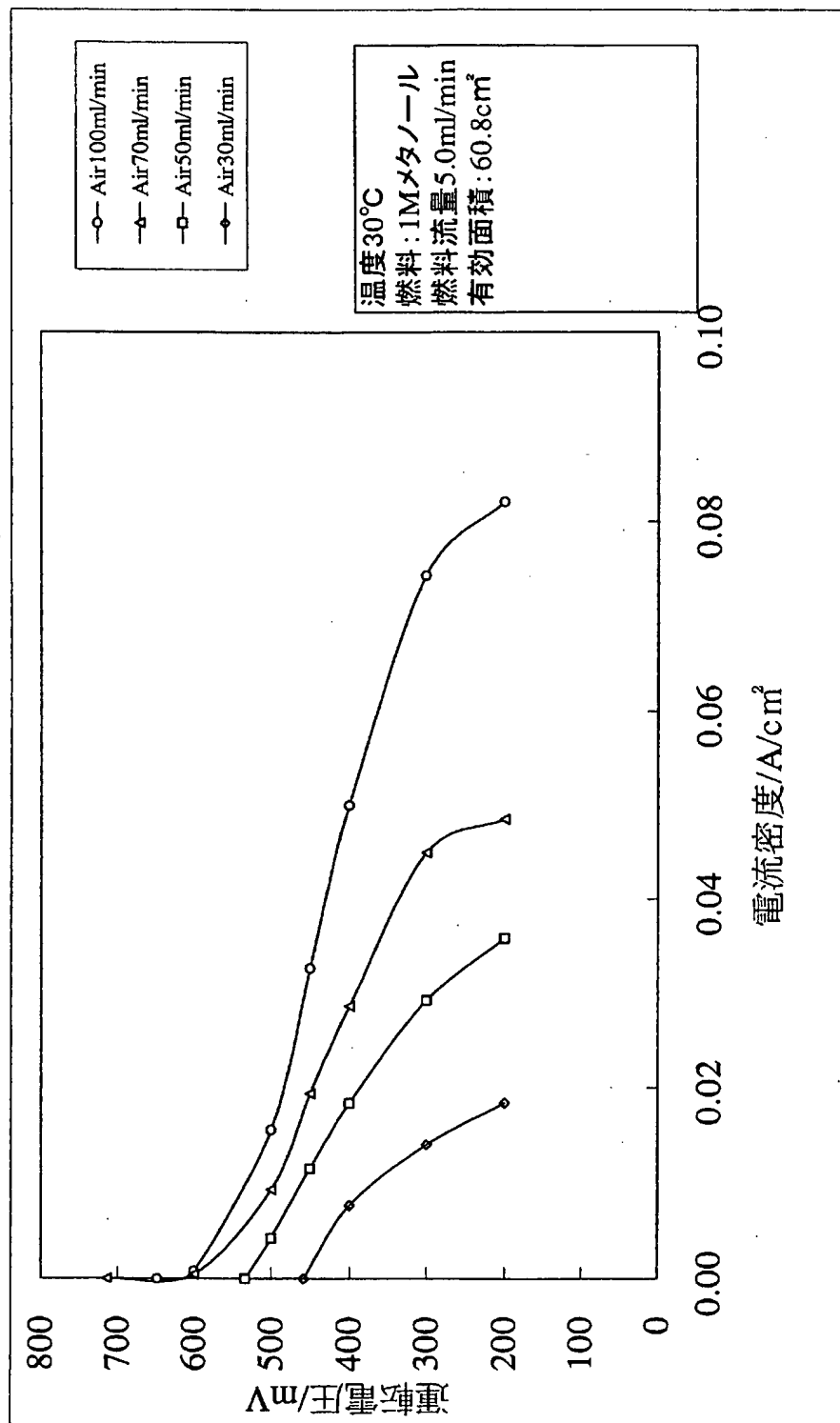
【図 2 2】



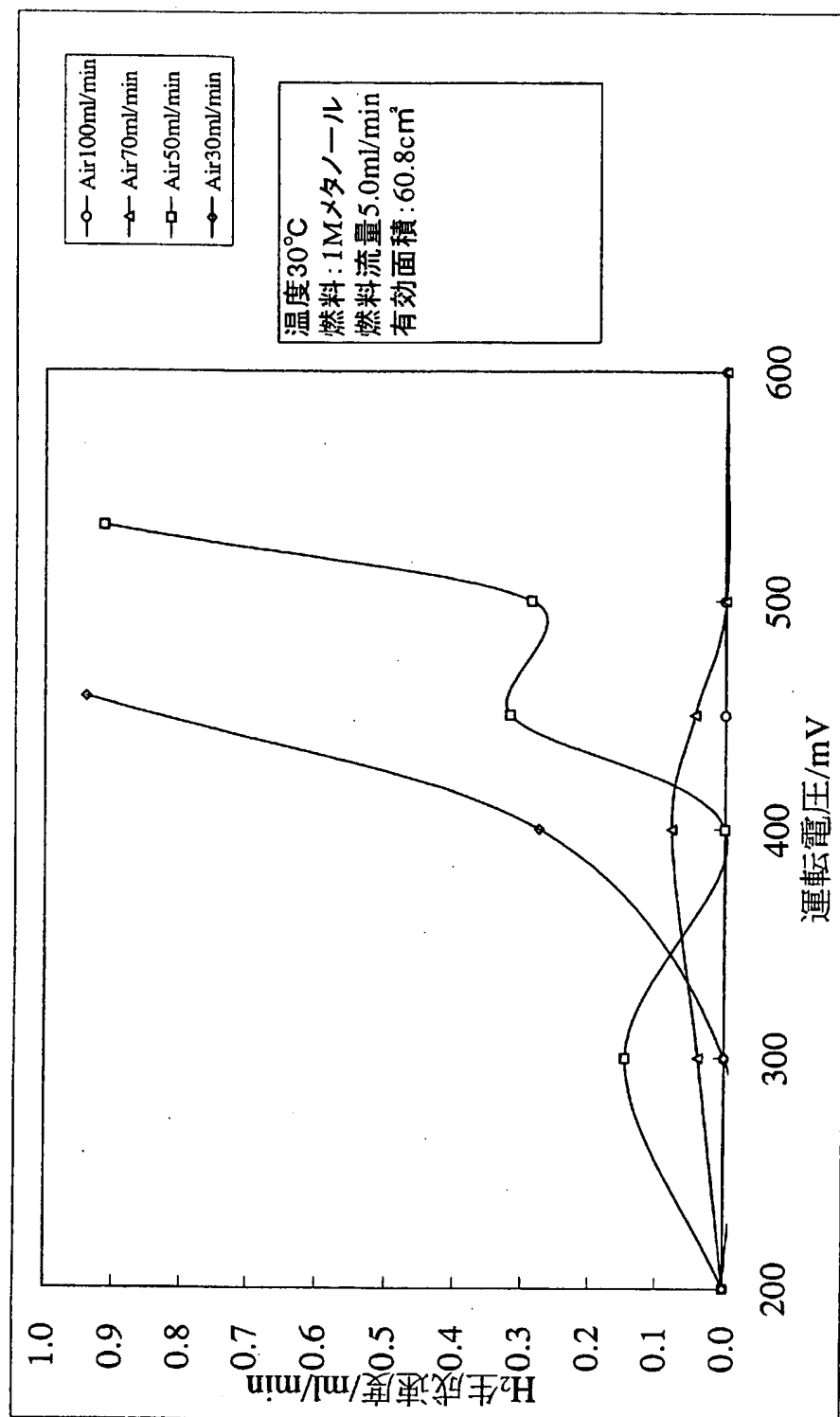
【図 2 3】



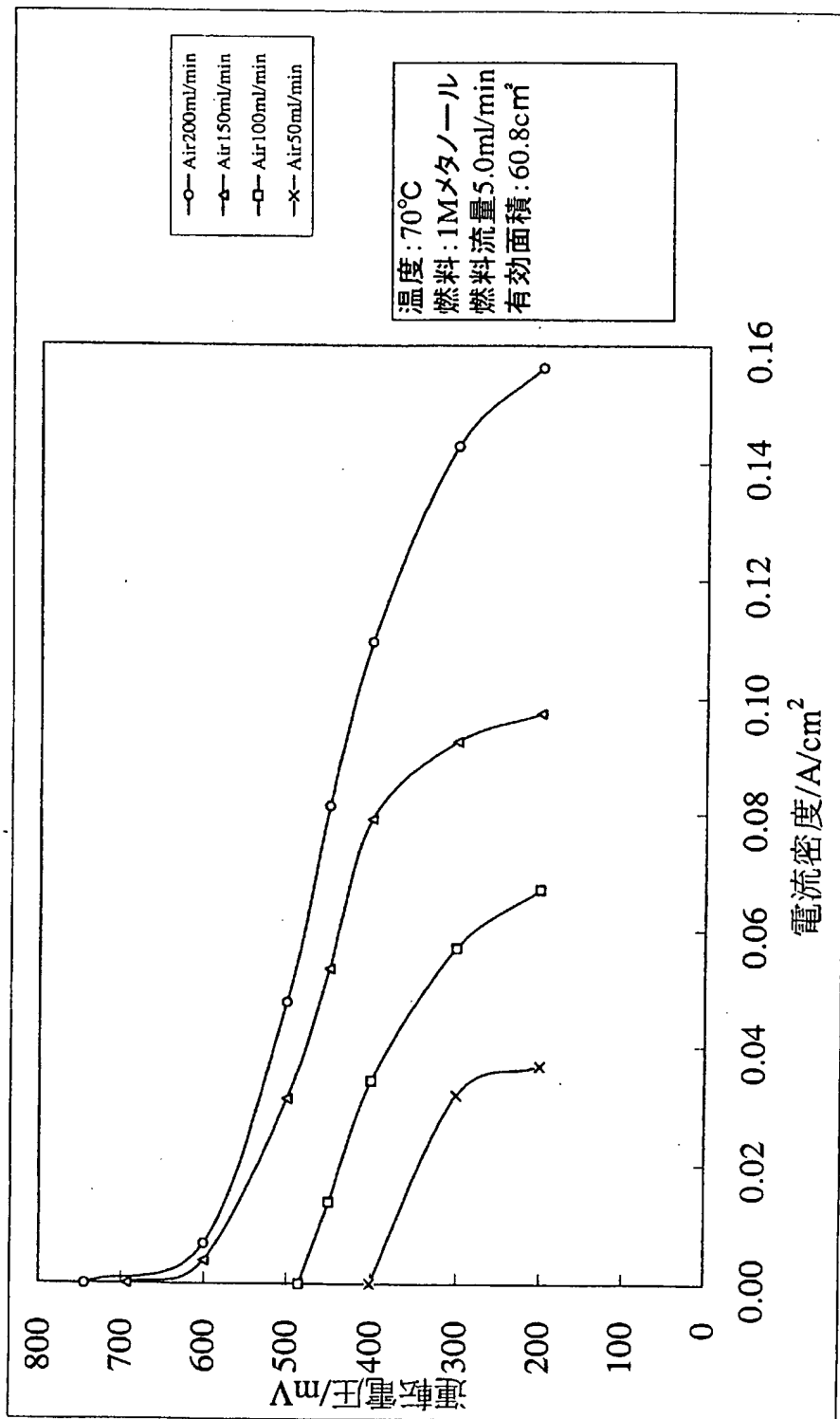
【図 2 4】



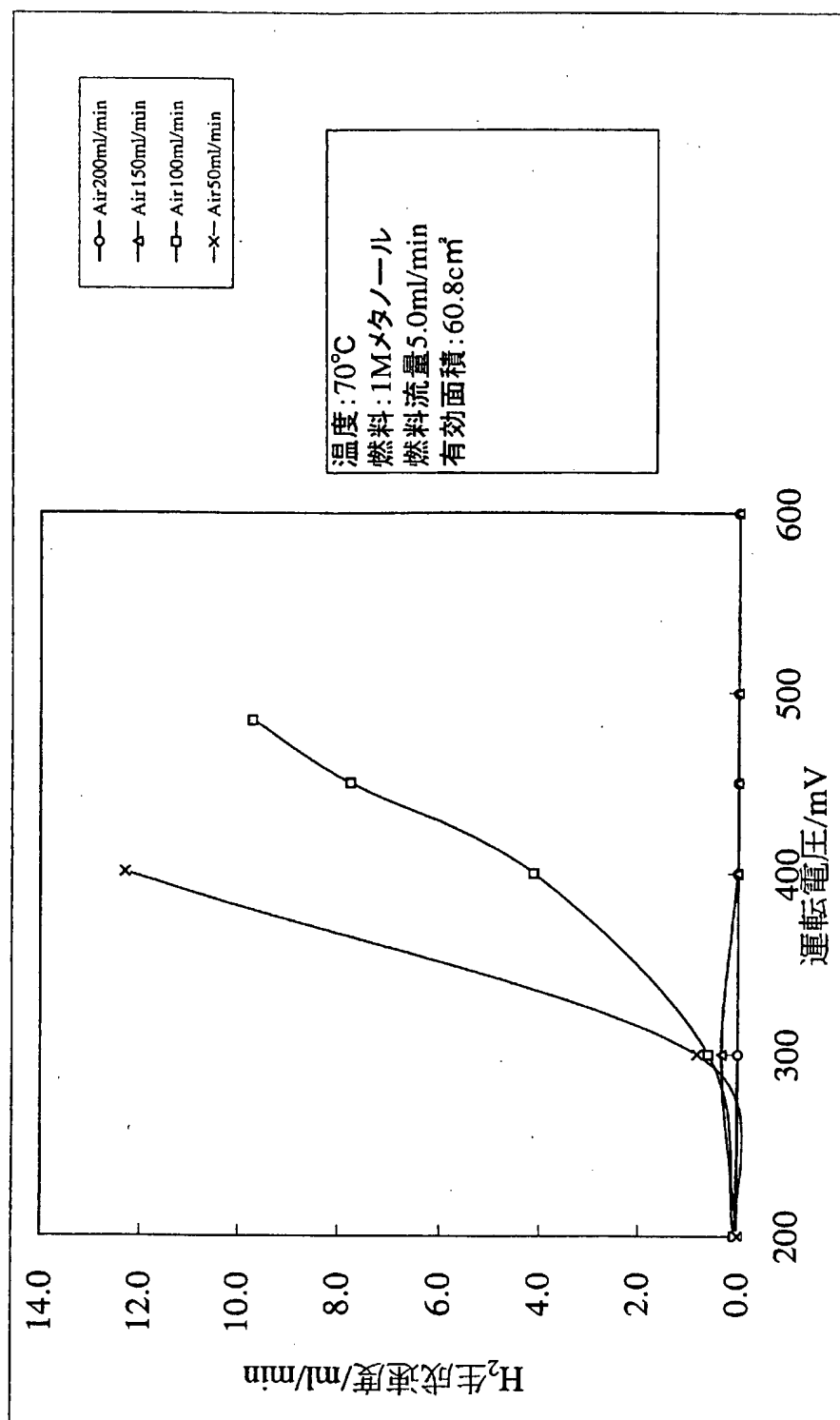
【図 2 5】



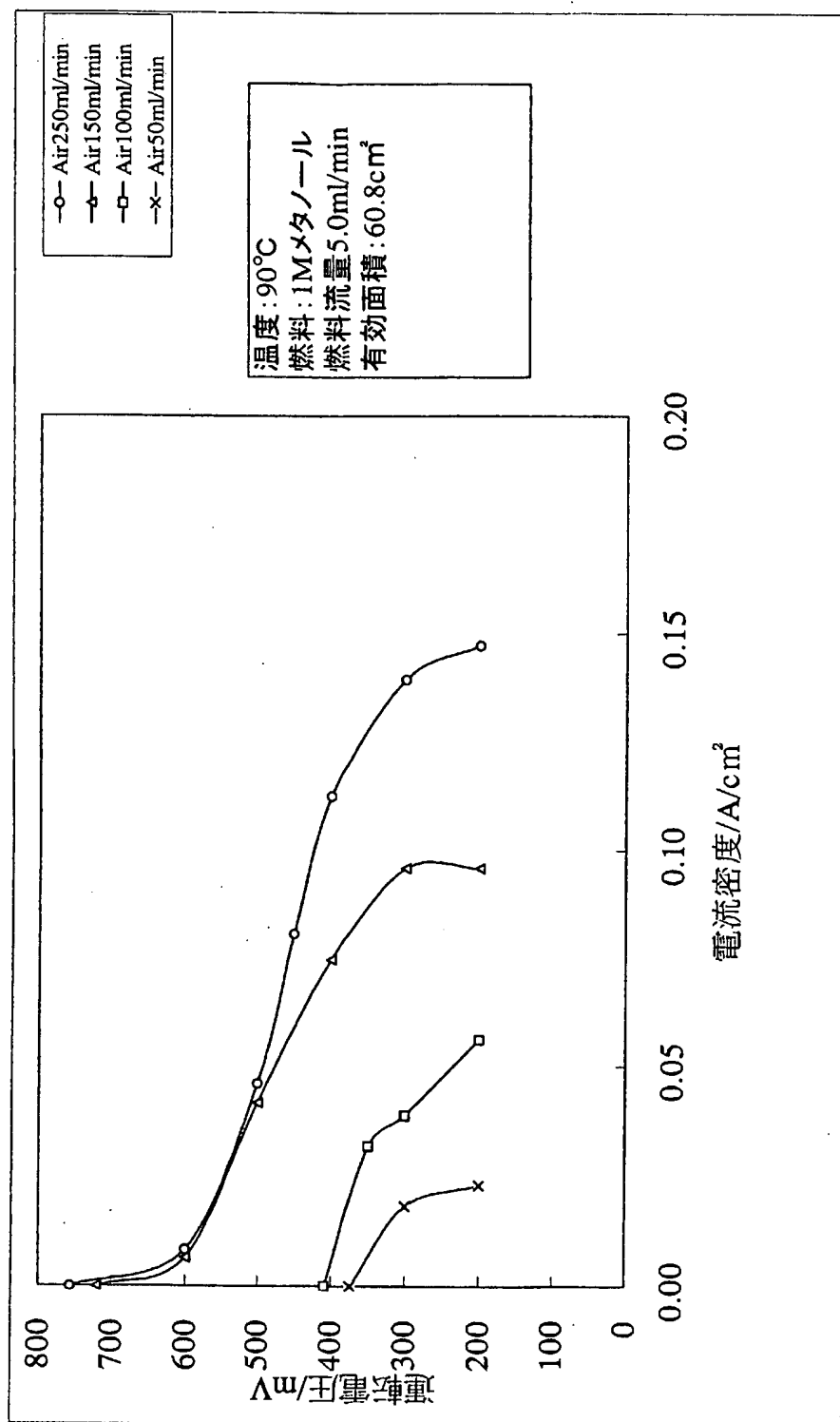
【図 2 6】



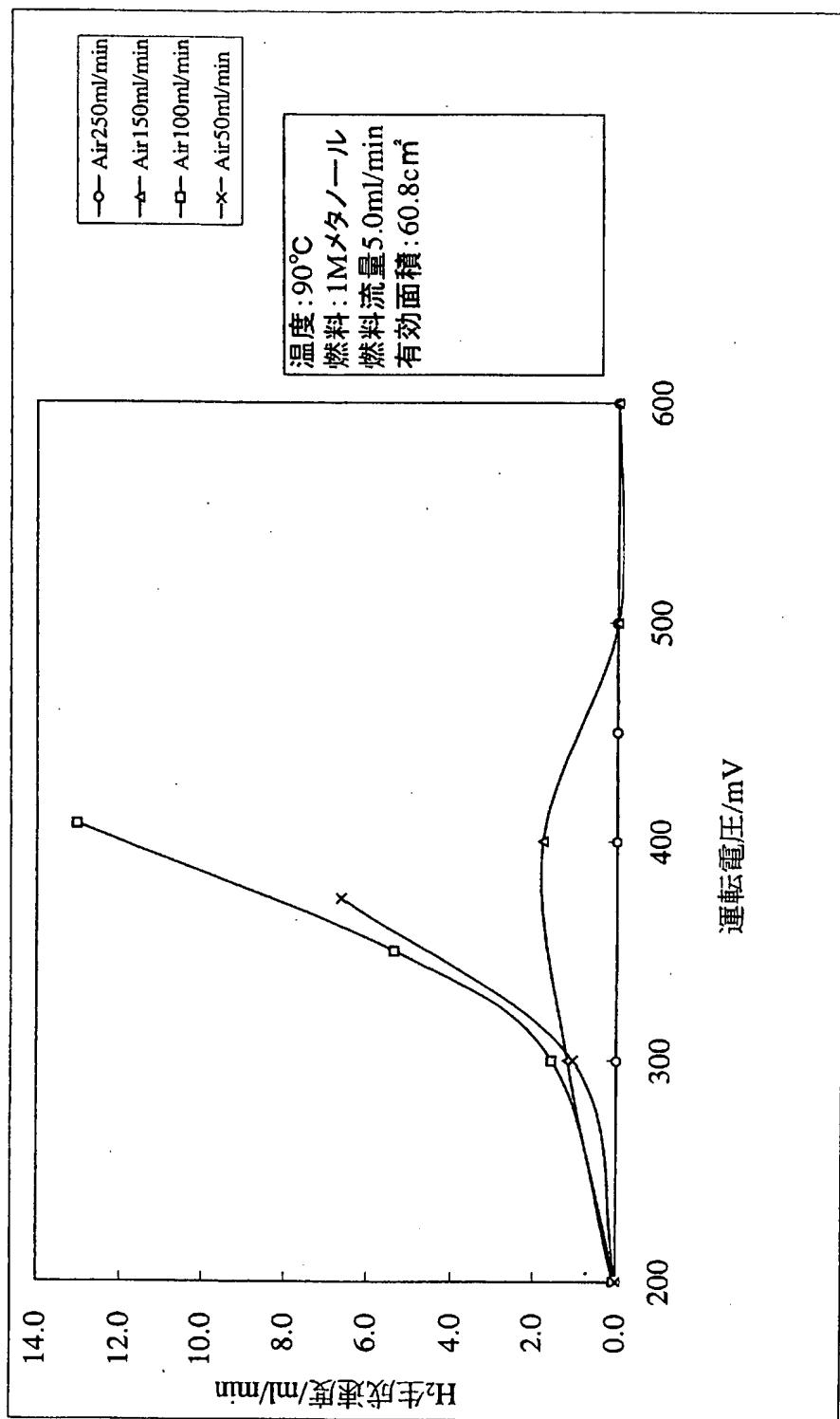
【図 2 7】



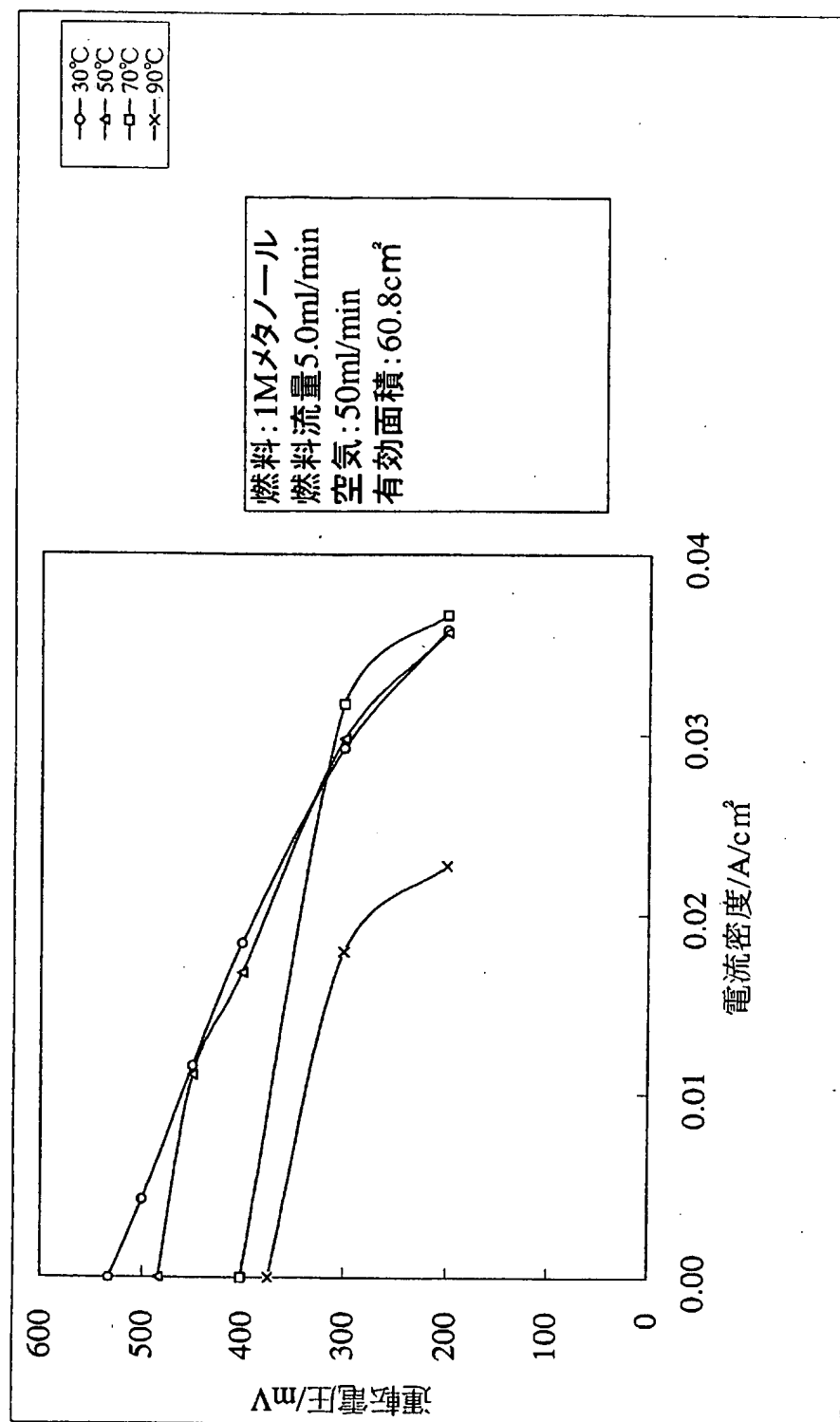
【図 2 8】



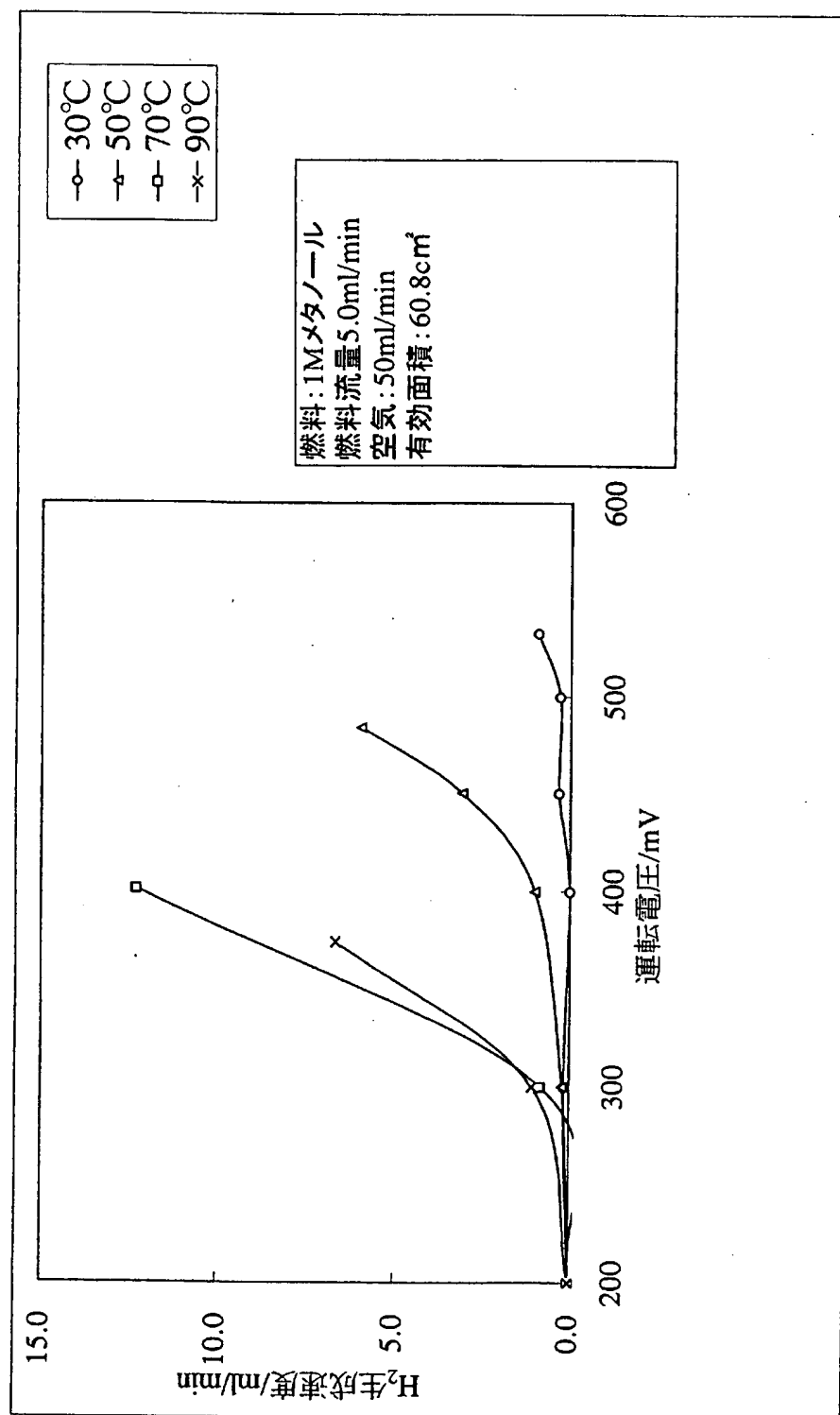
【図 2 9】



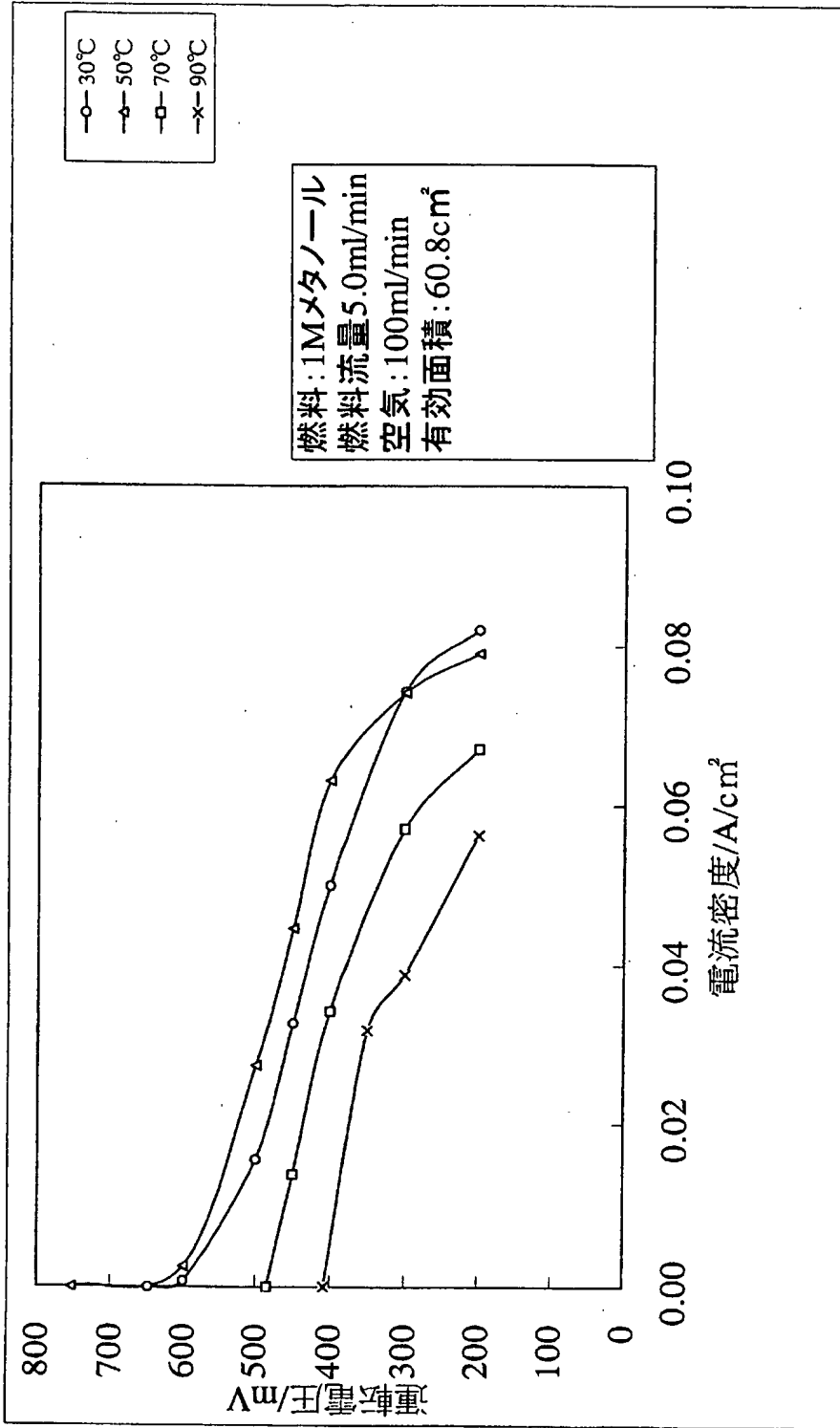
【図 3 0】



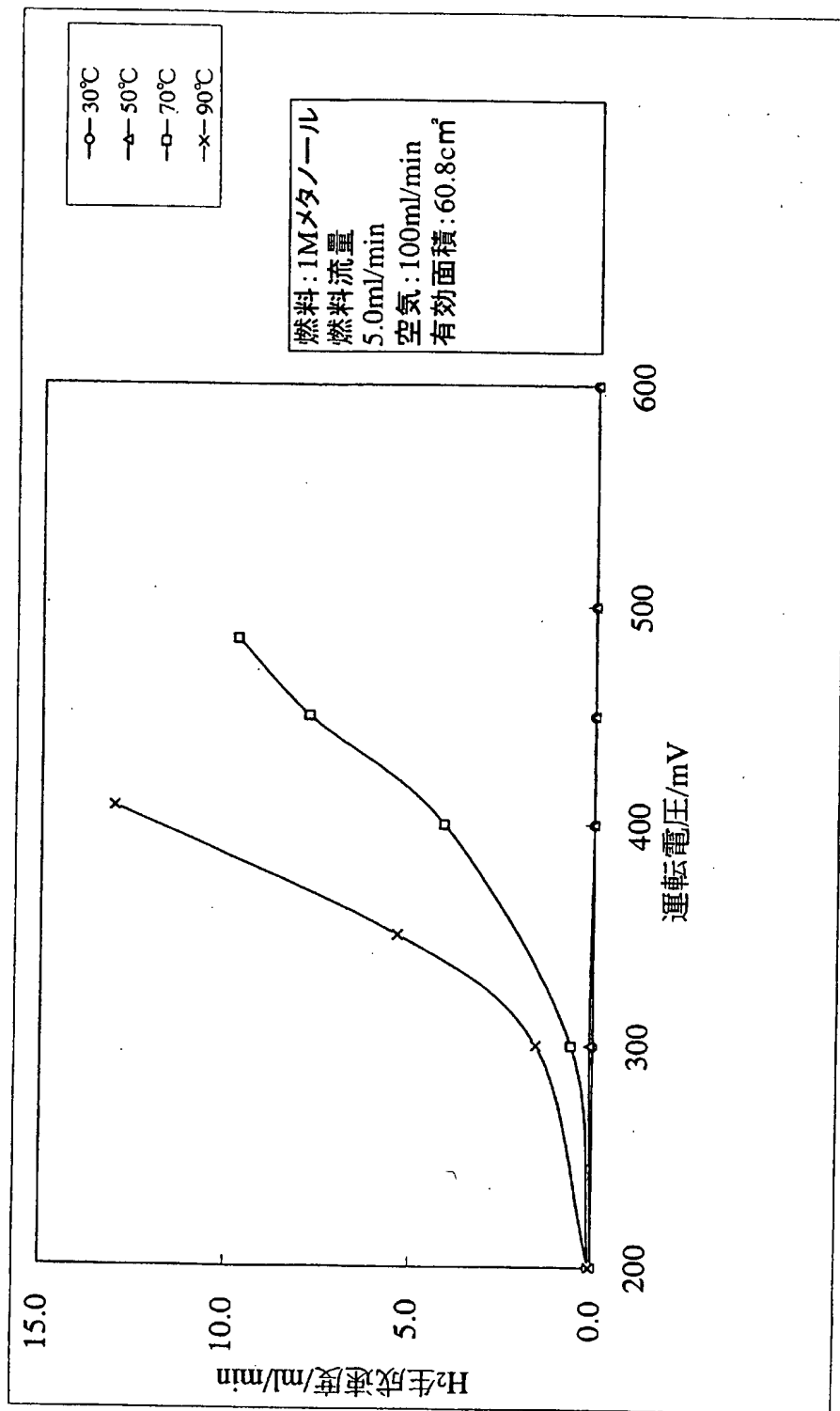
【図 3 1】



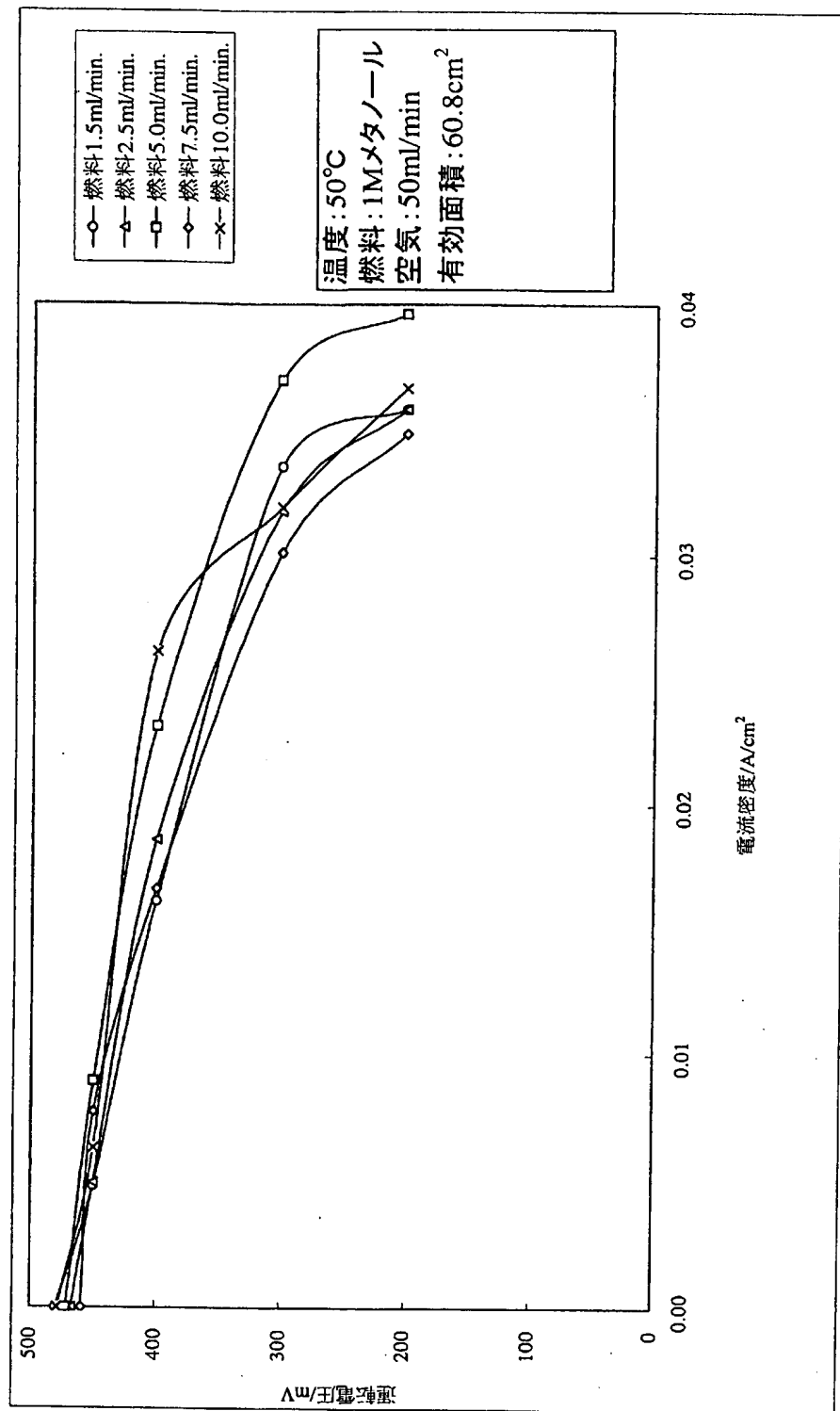
【図 3 2】



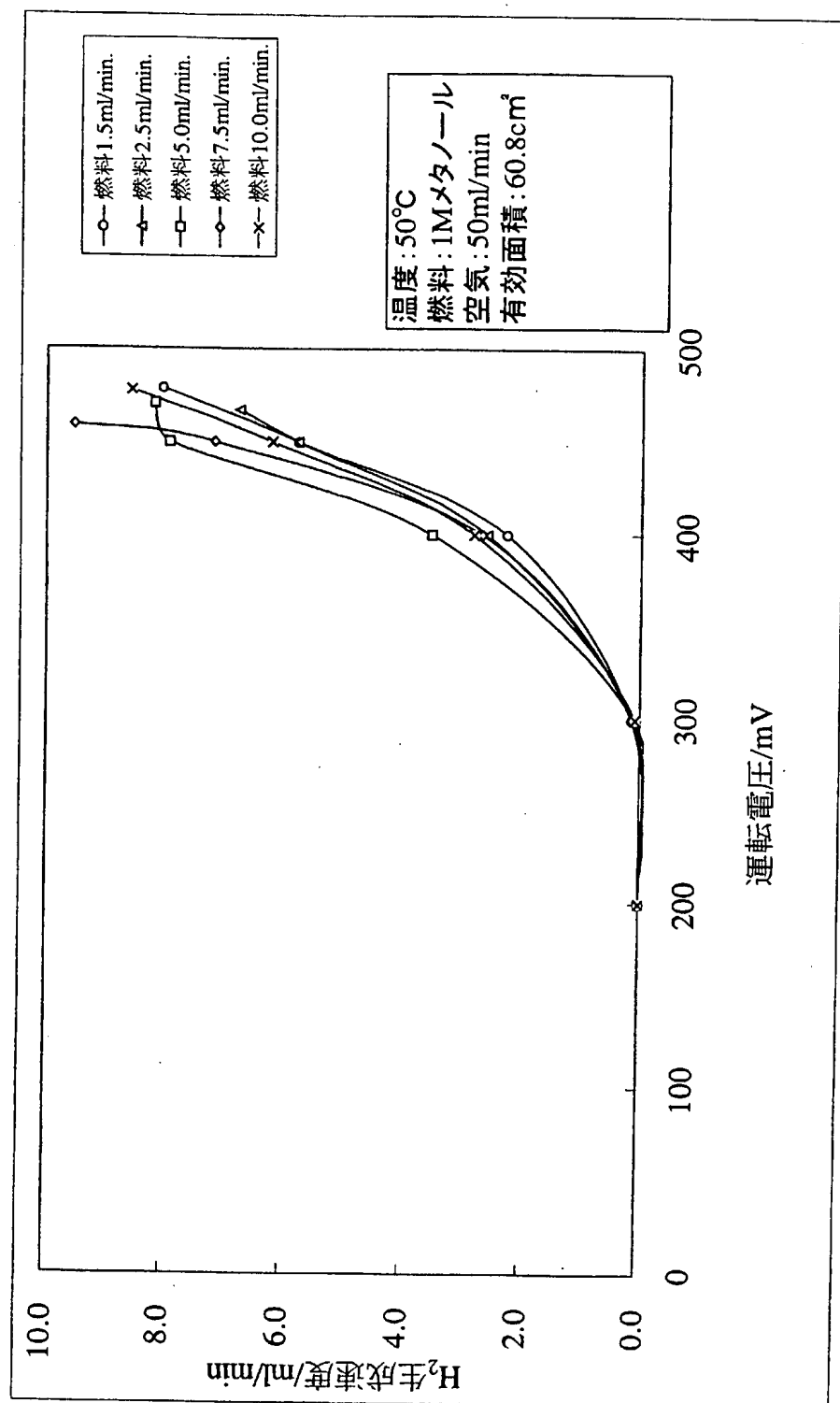
【図 3 3】



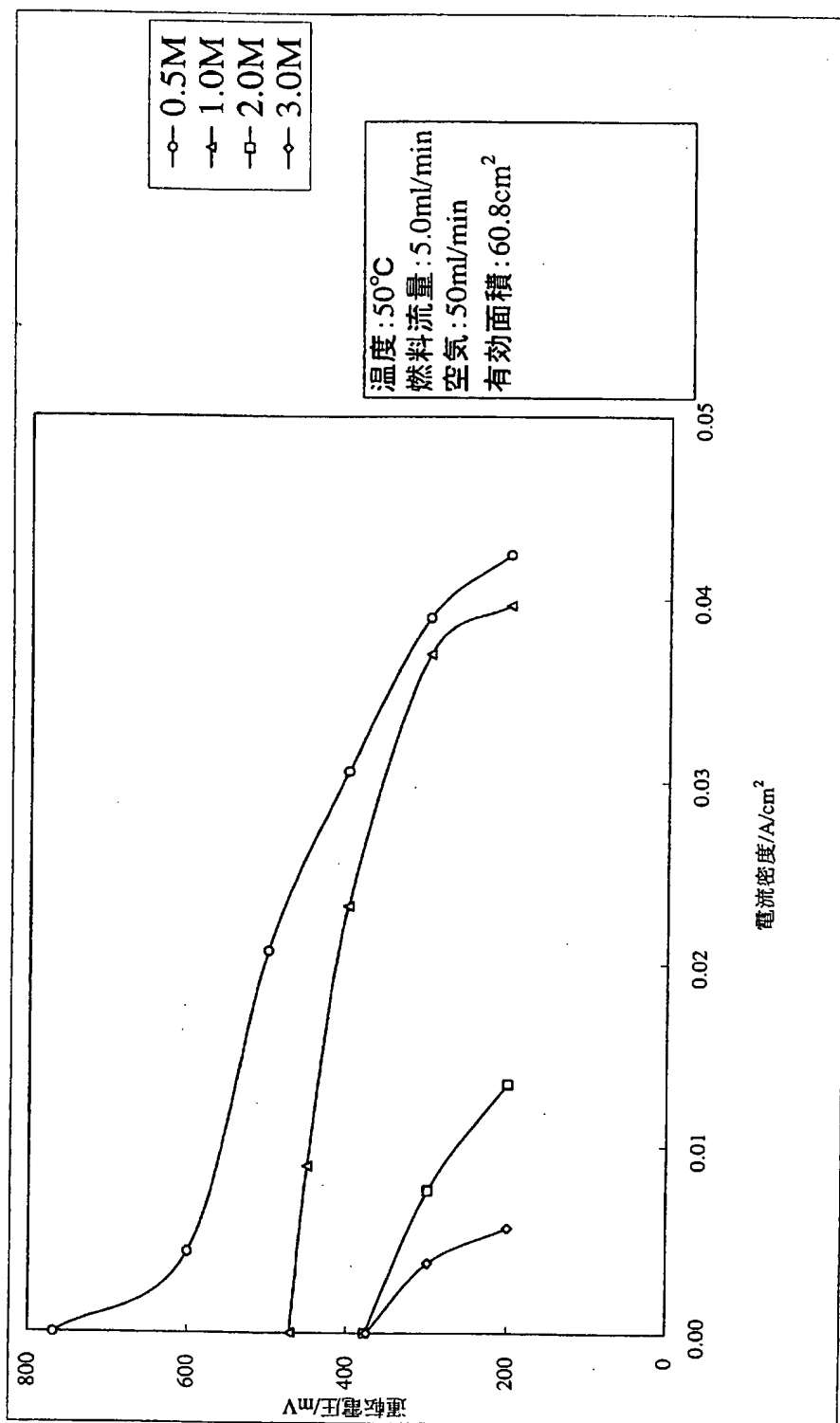
【図 3 4】



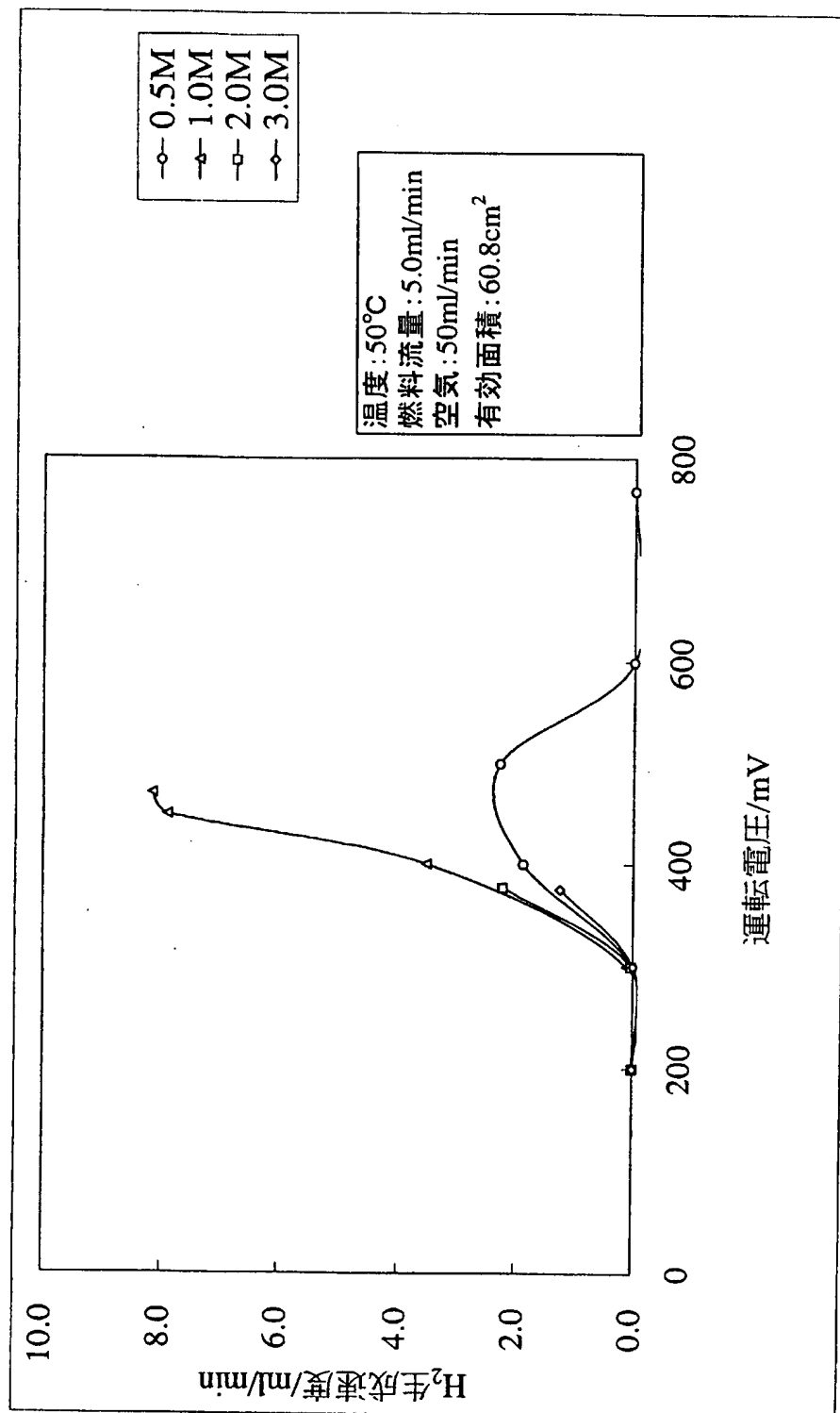
【図 3 5】



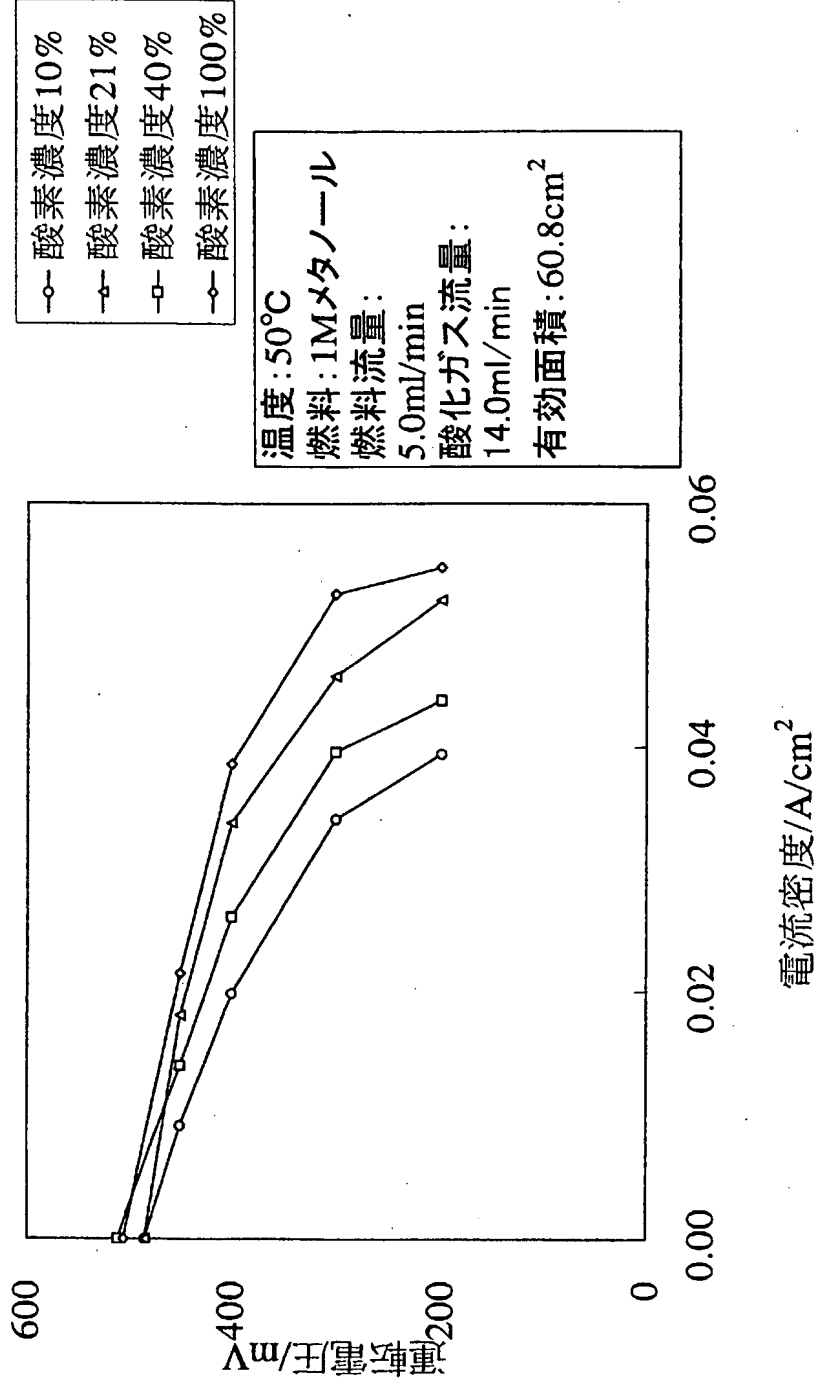
【図 3 6】



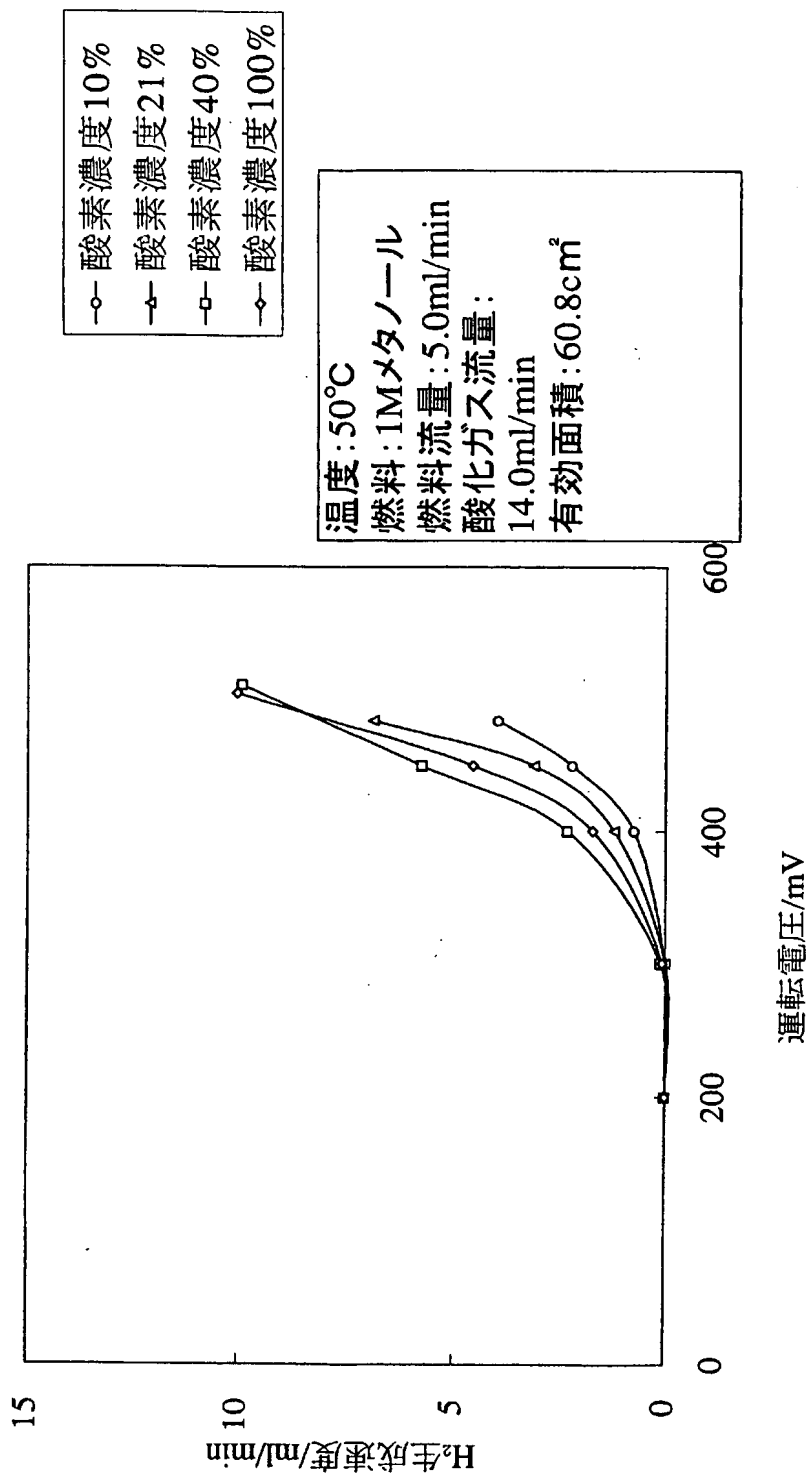
【図 3 7】



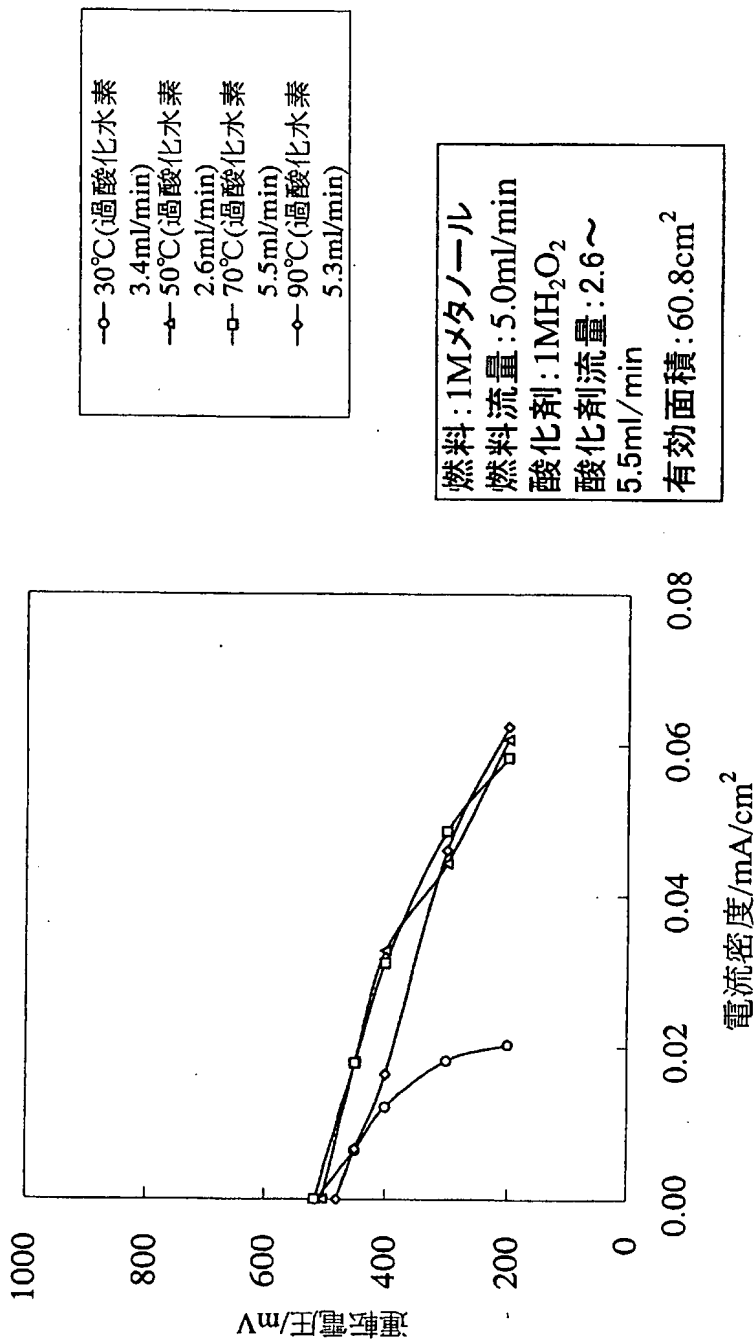
【図 3 8】



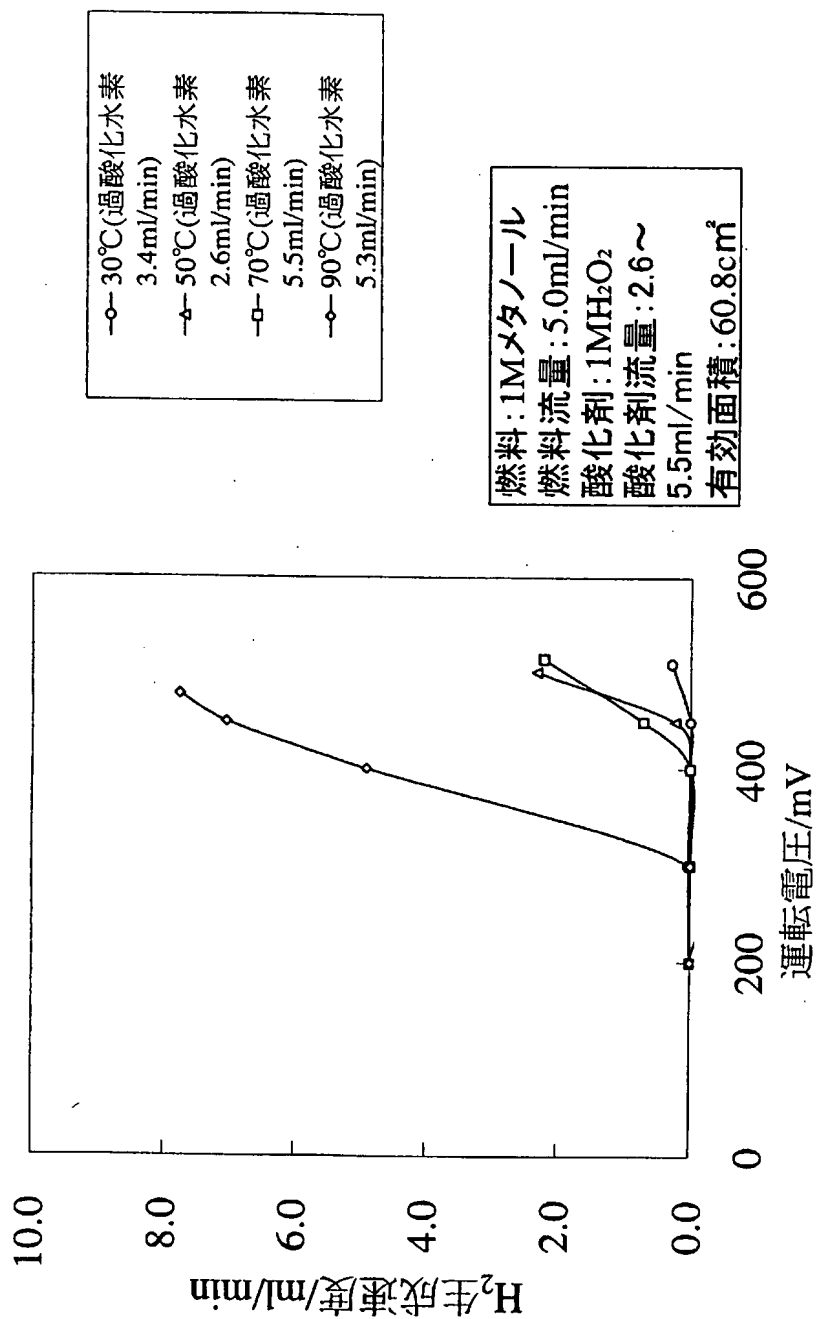
【図 3 9】



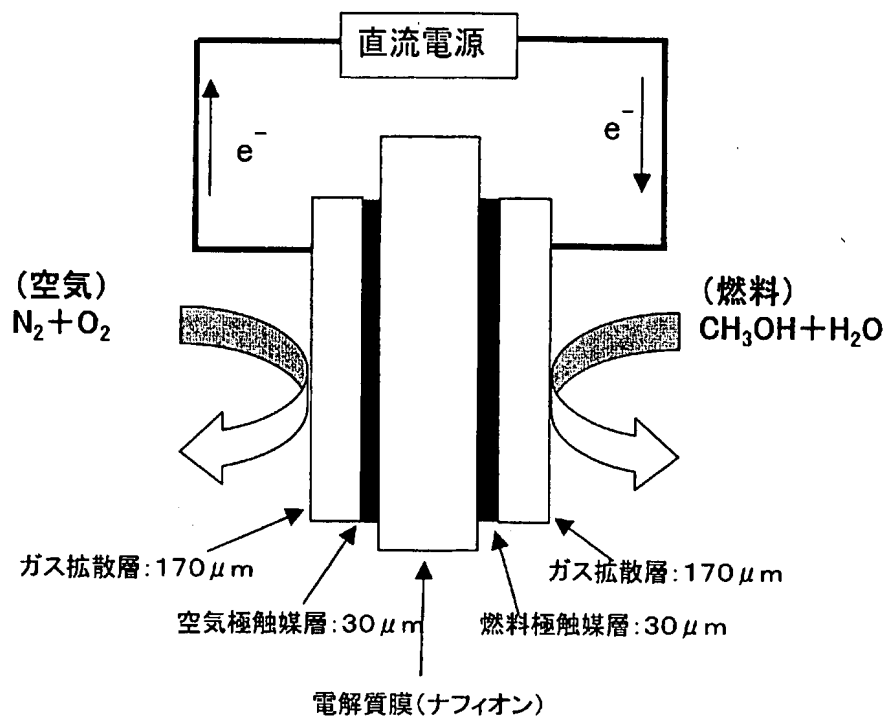
【図 4 0】



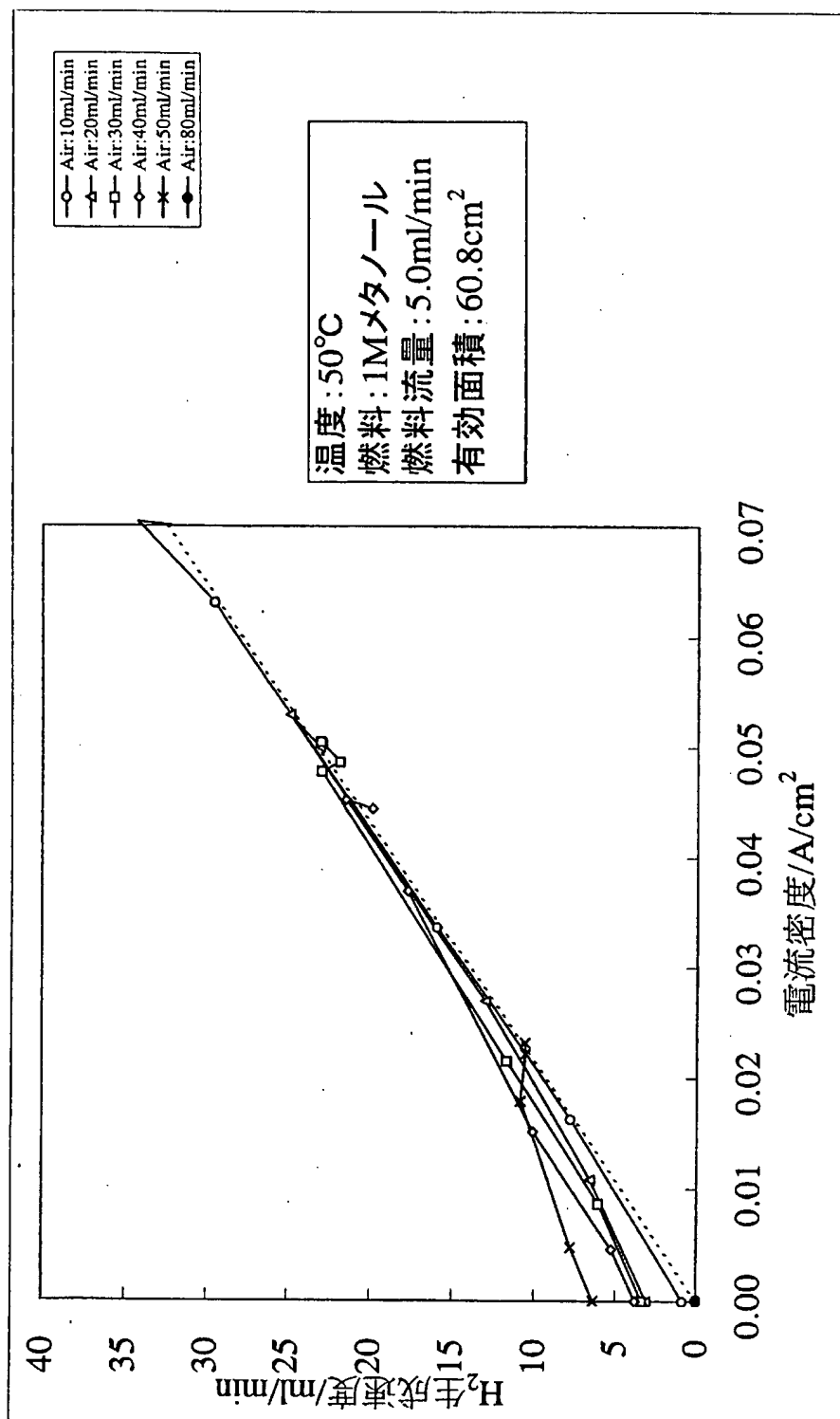
【図 4 1】



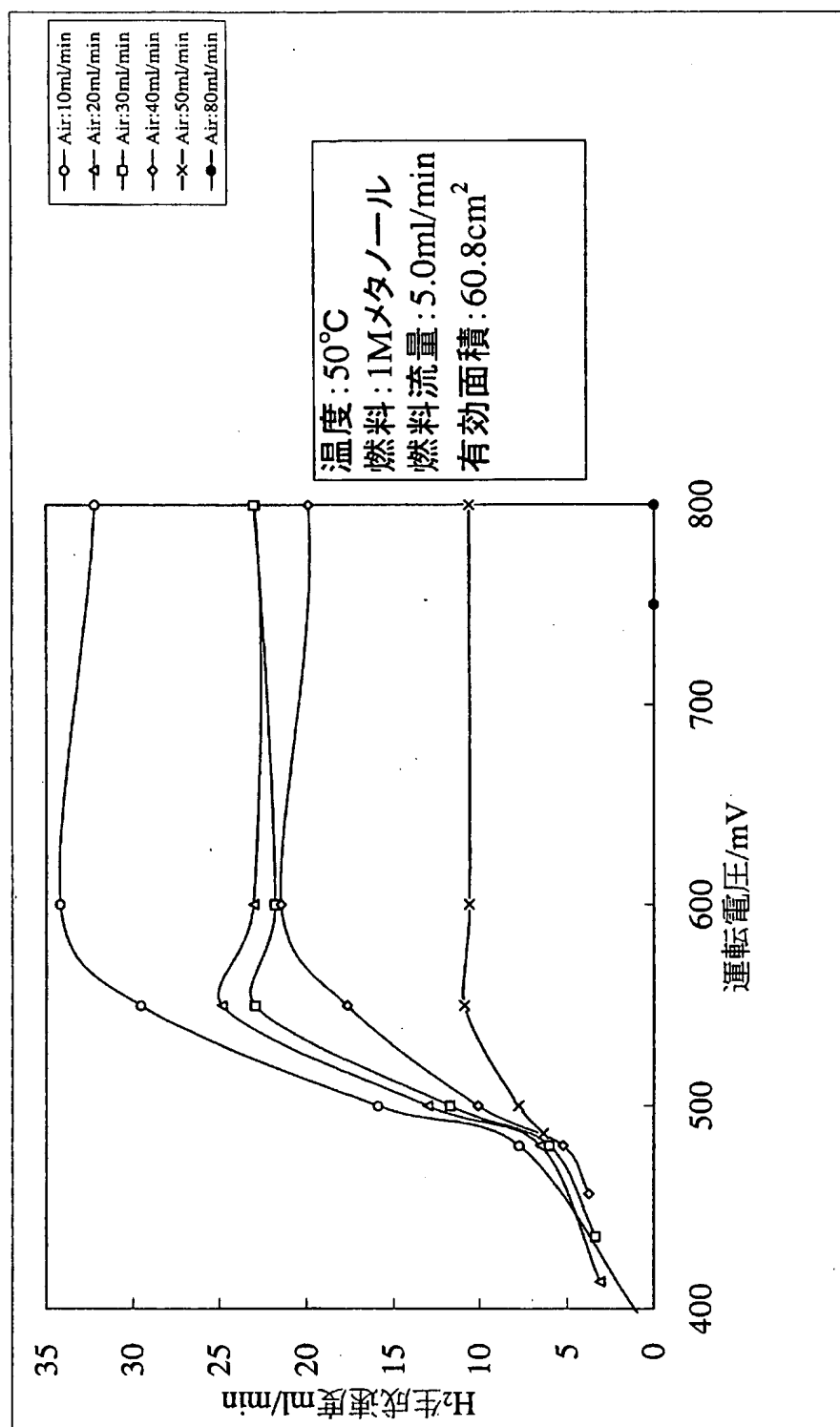
【図 4 2】



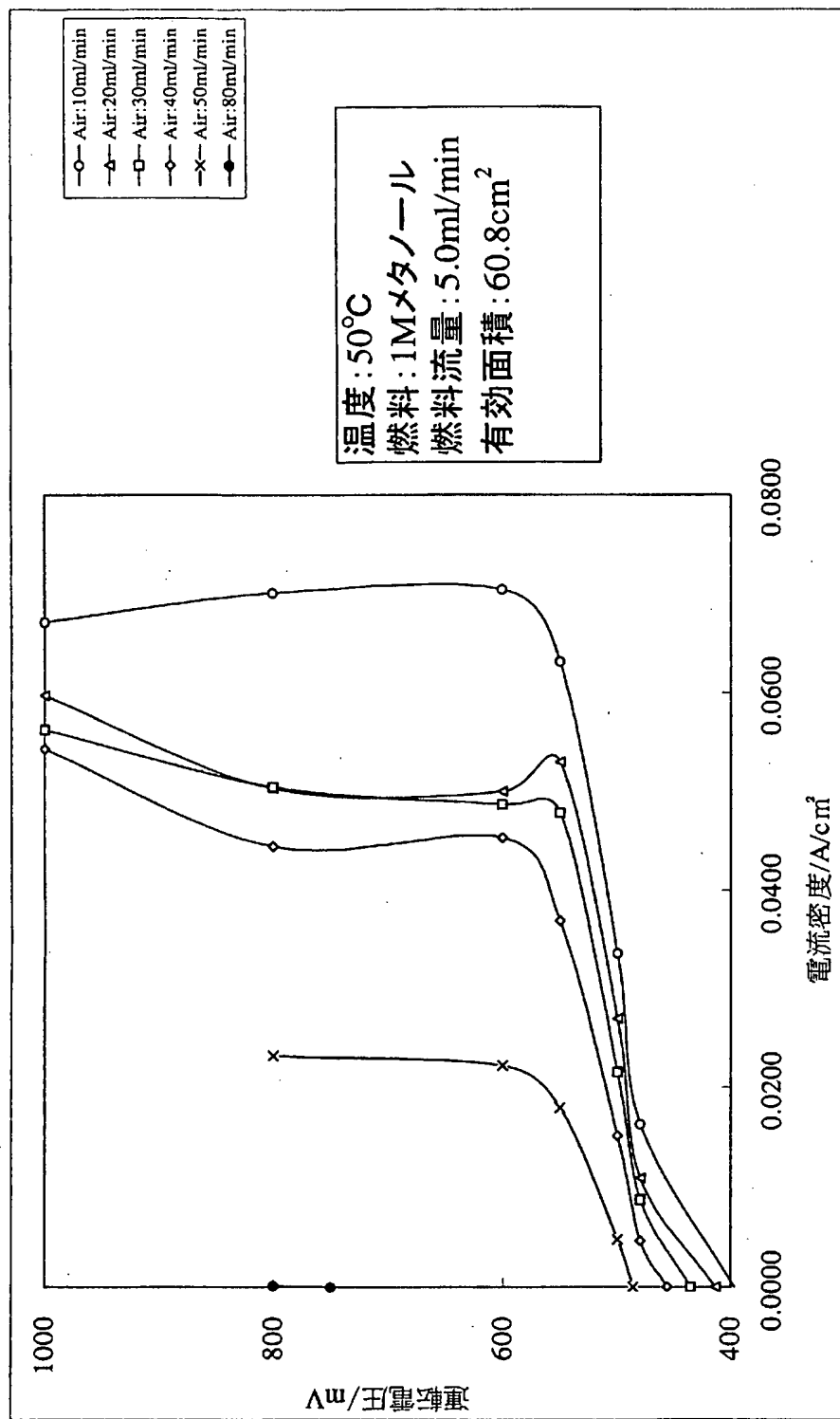
【図 4 3】



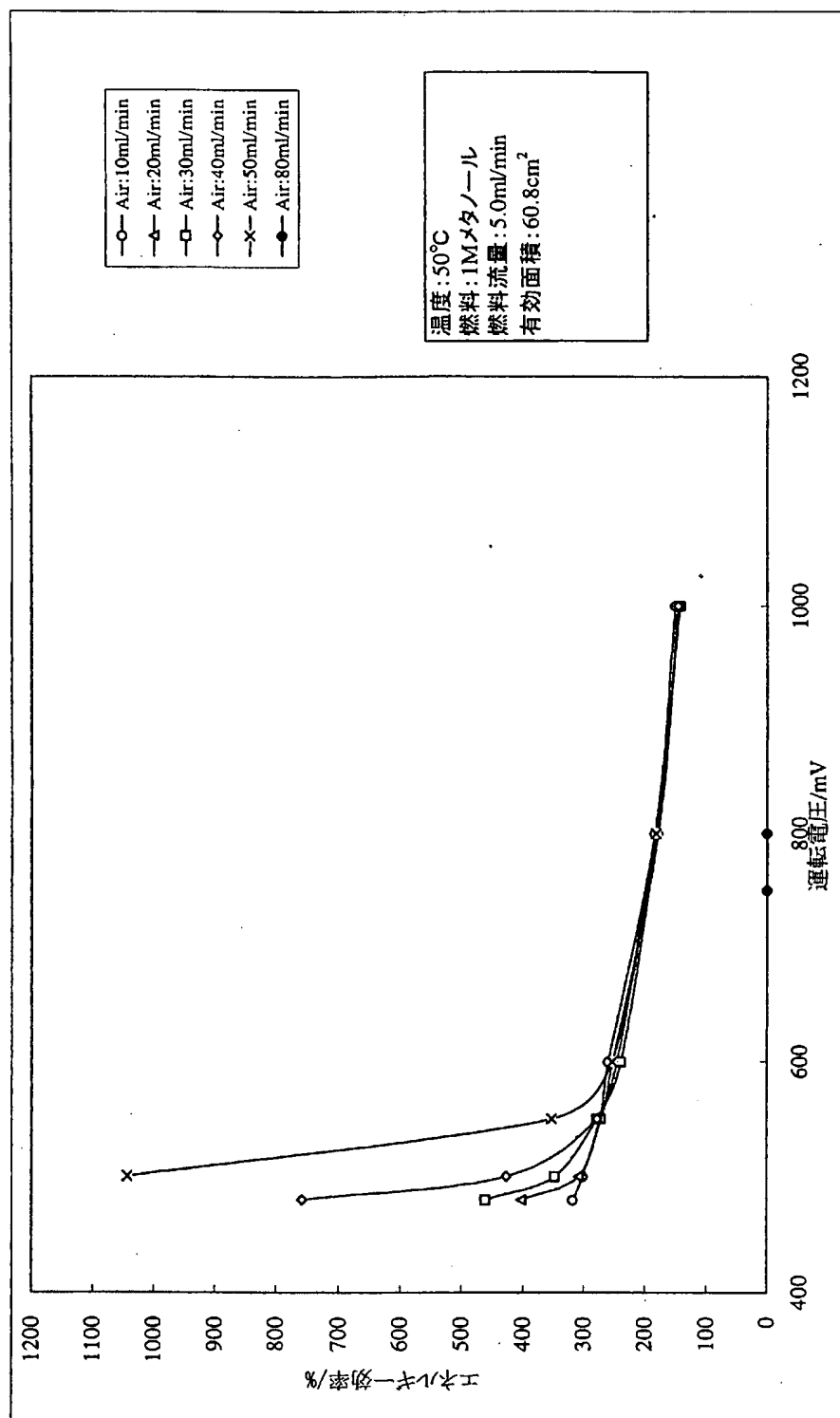
【図 4 4】



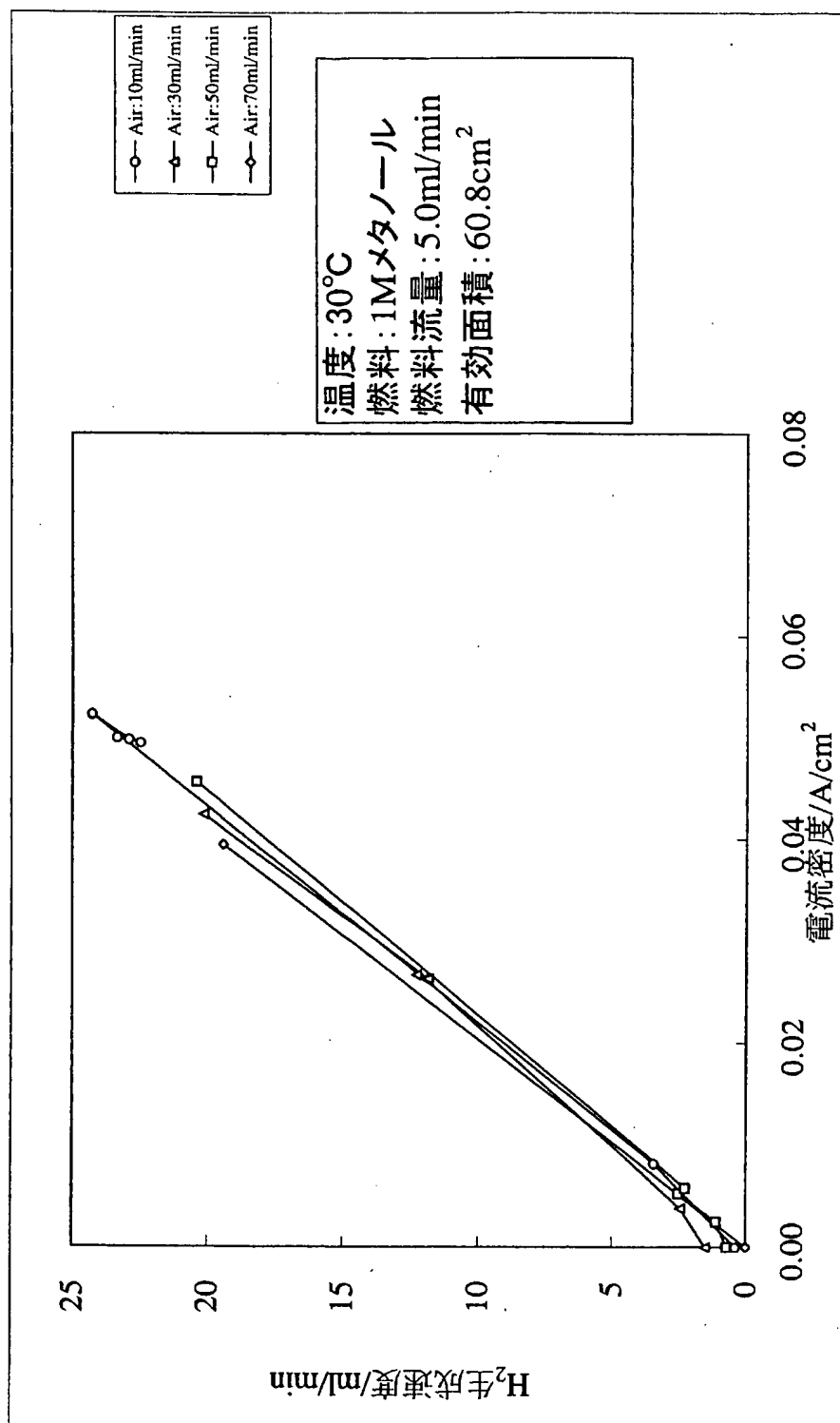
【図 4 5】



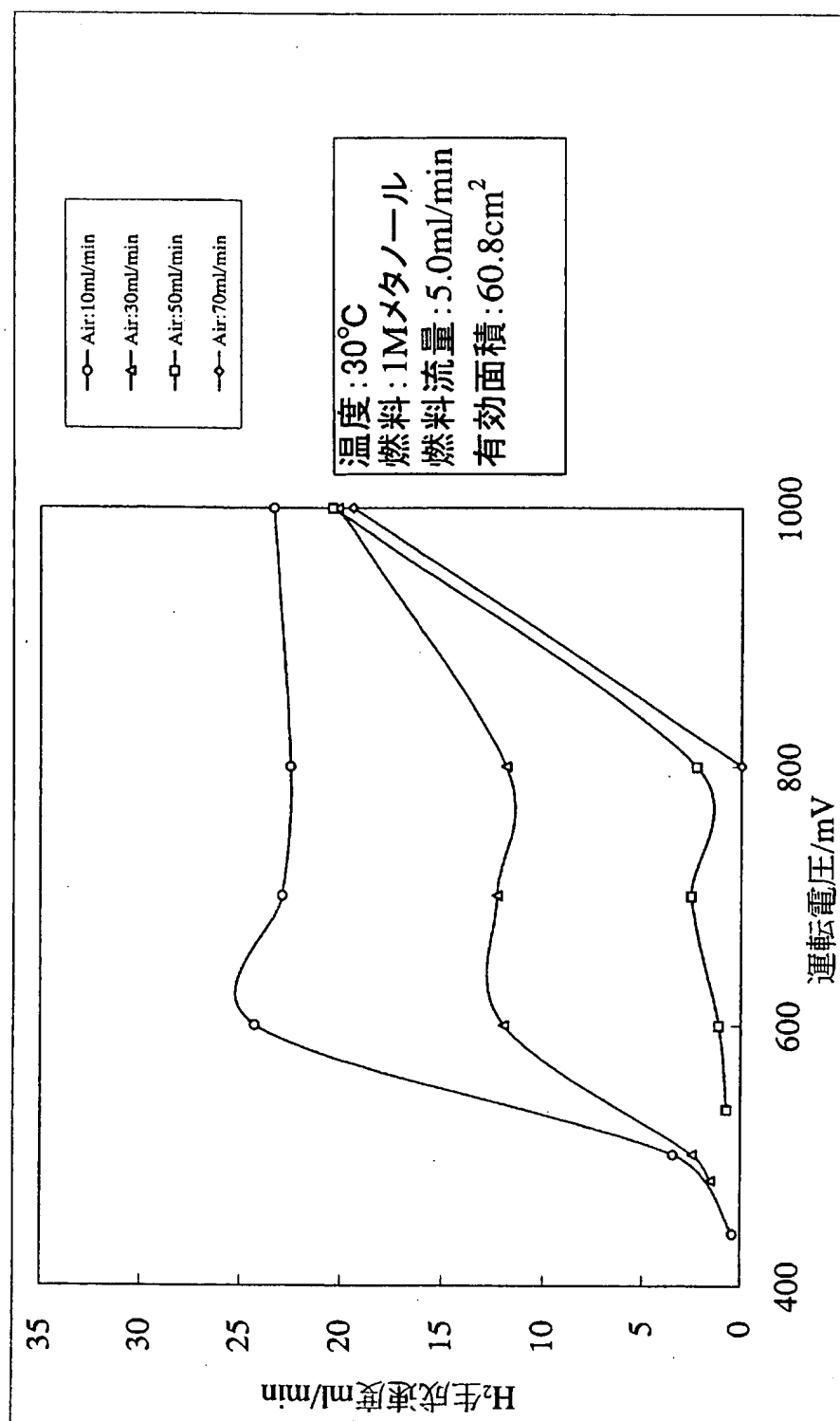
【図 4 6】



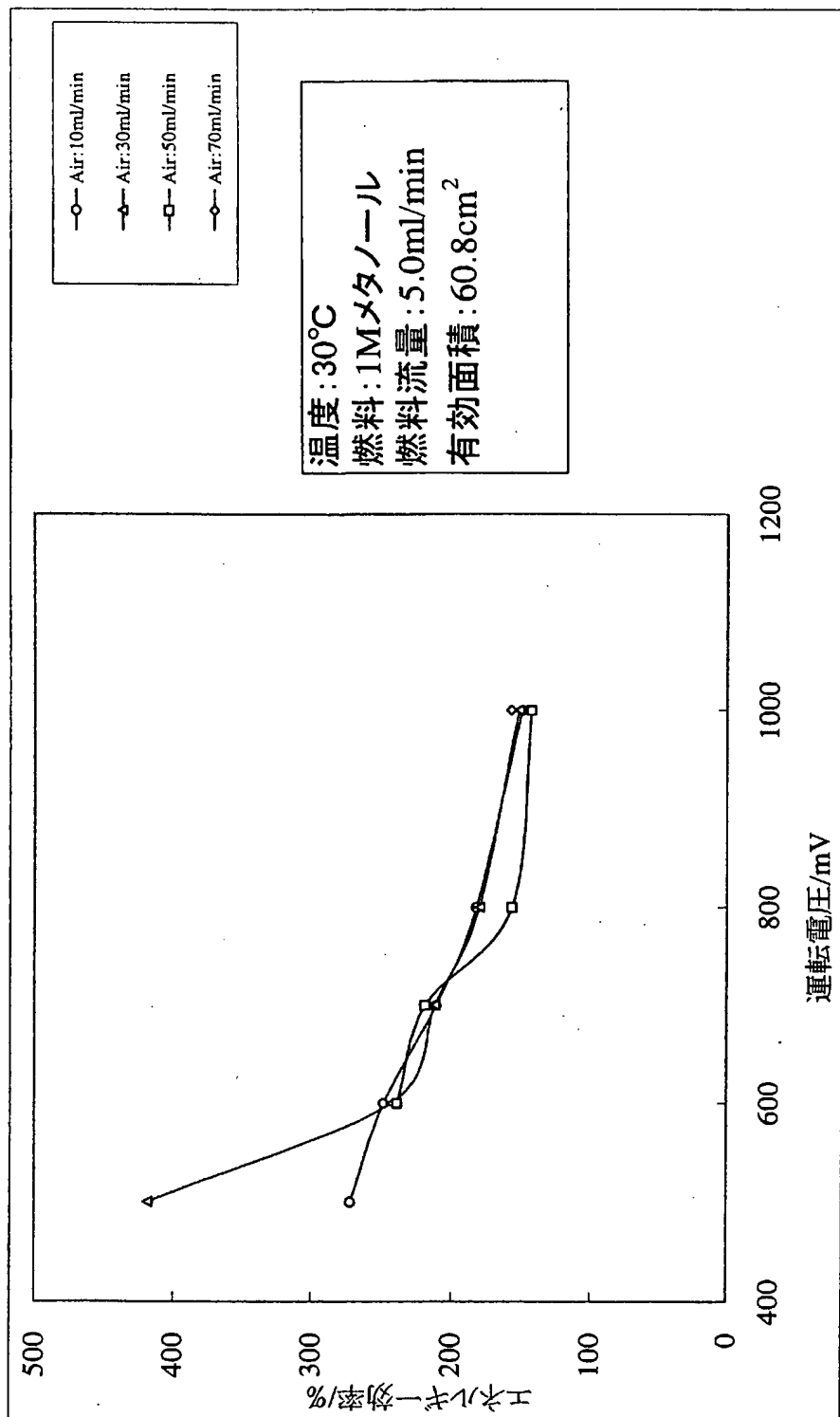
【図 4 7】

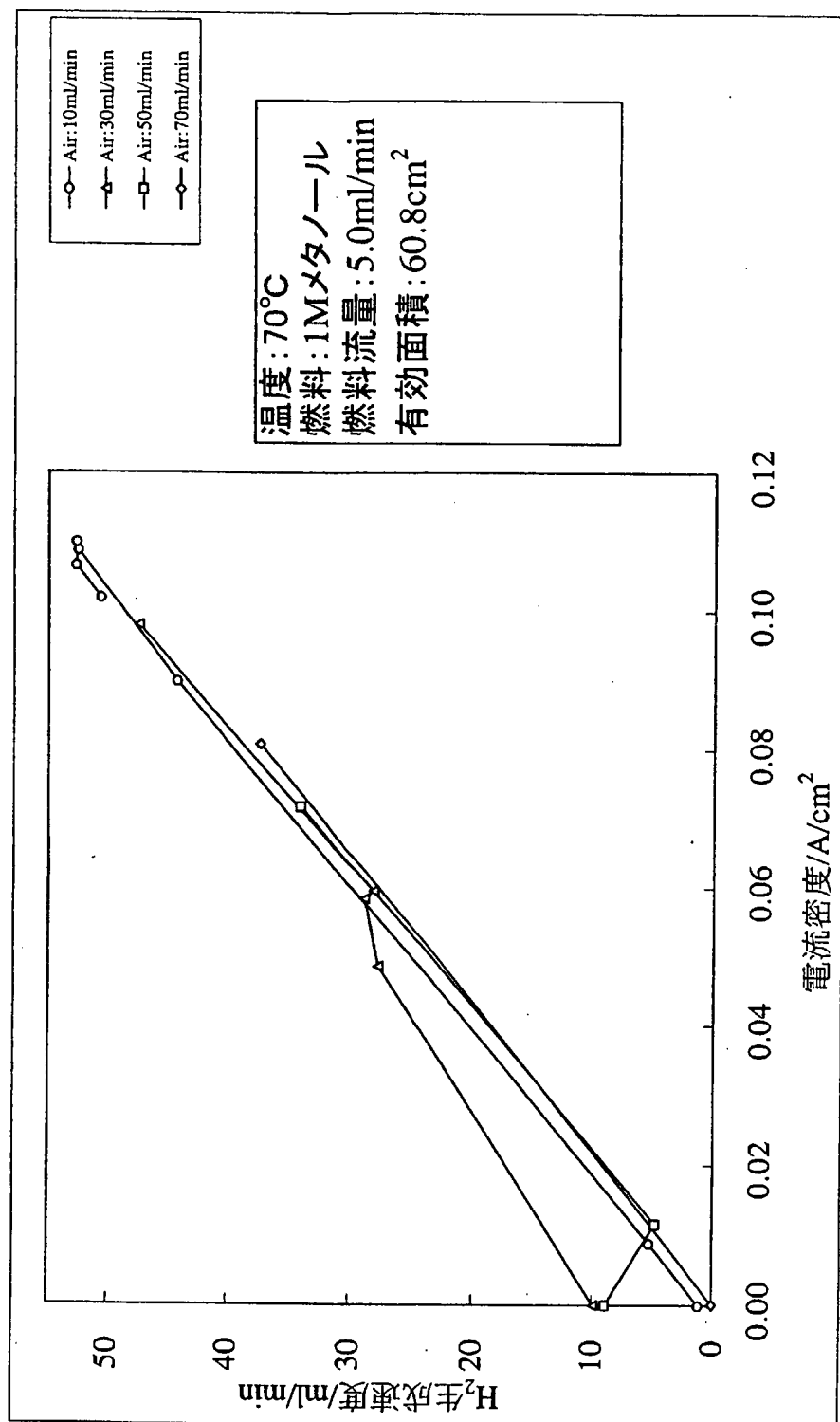


【図 4 8】

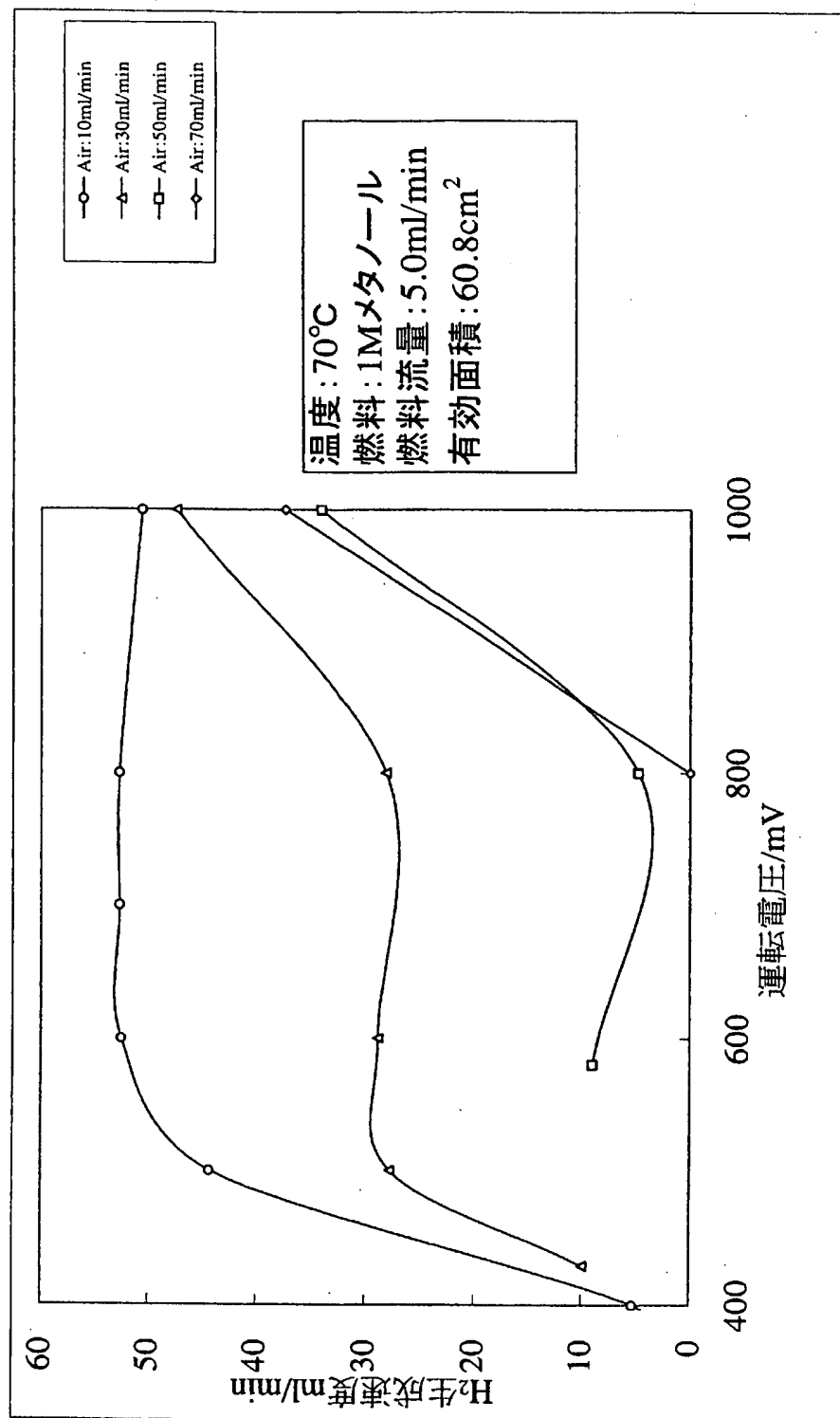


【図 4 9】

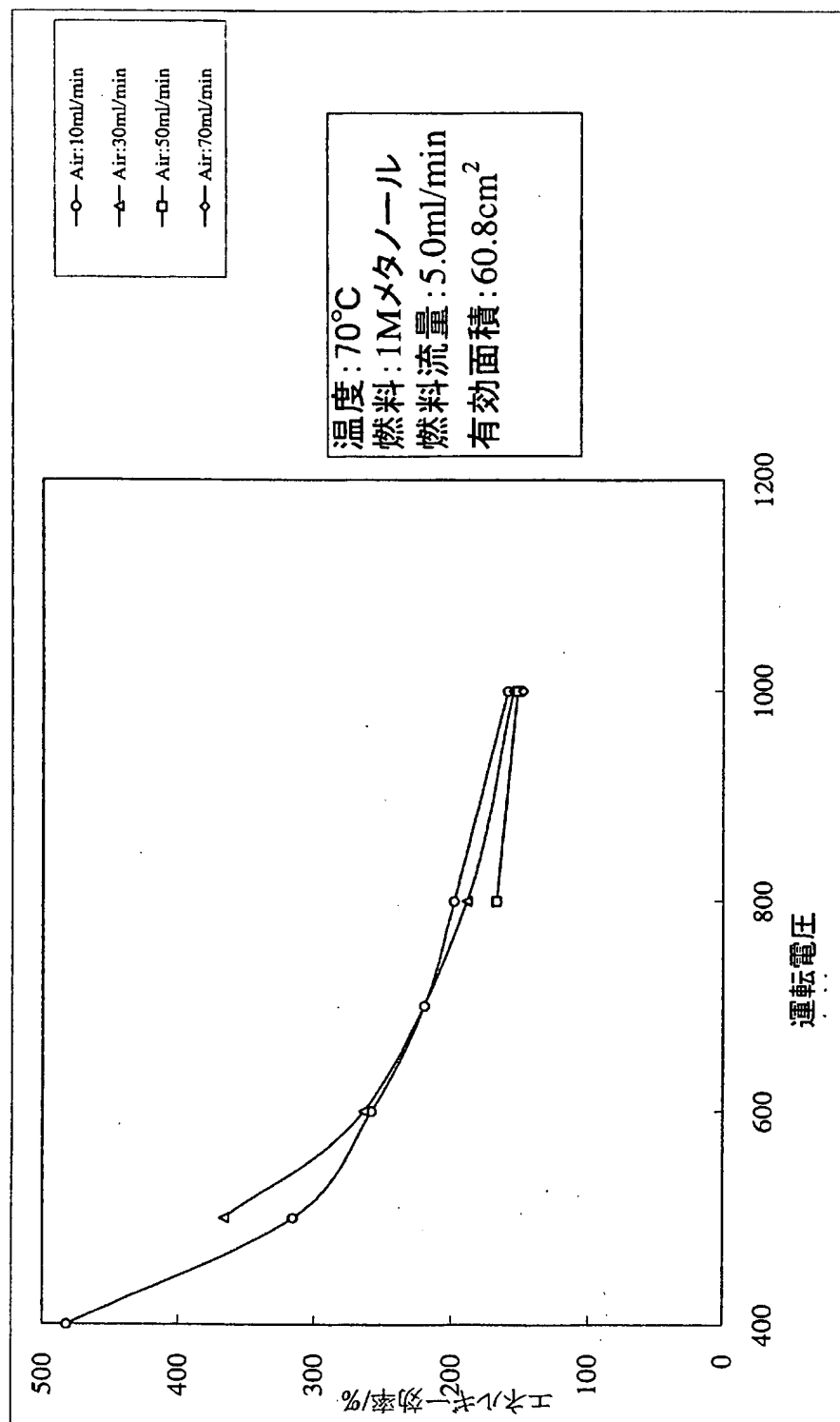




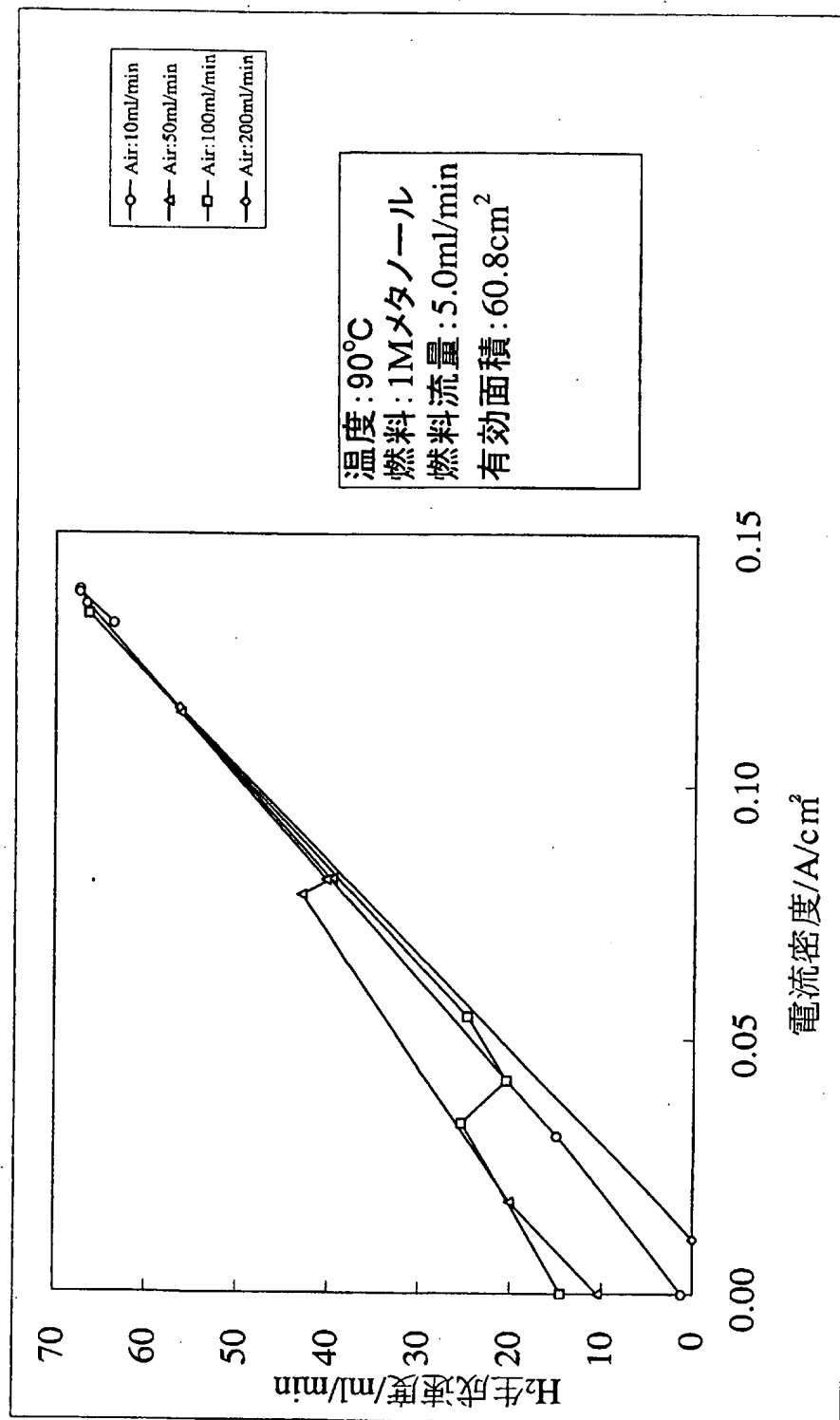
【図 5 1】



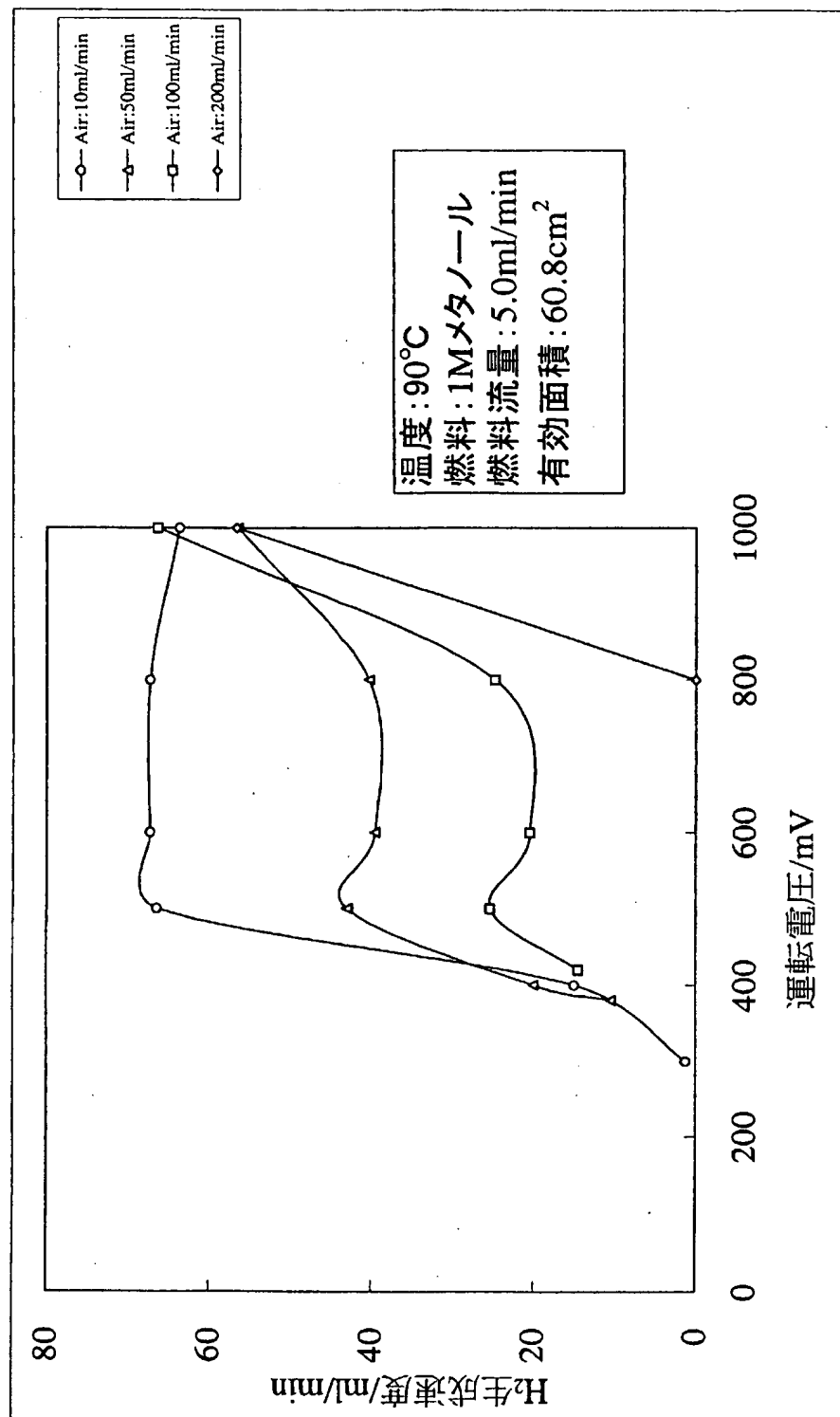
【図 5 2】



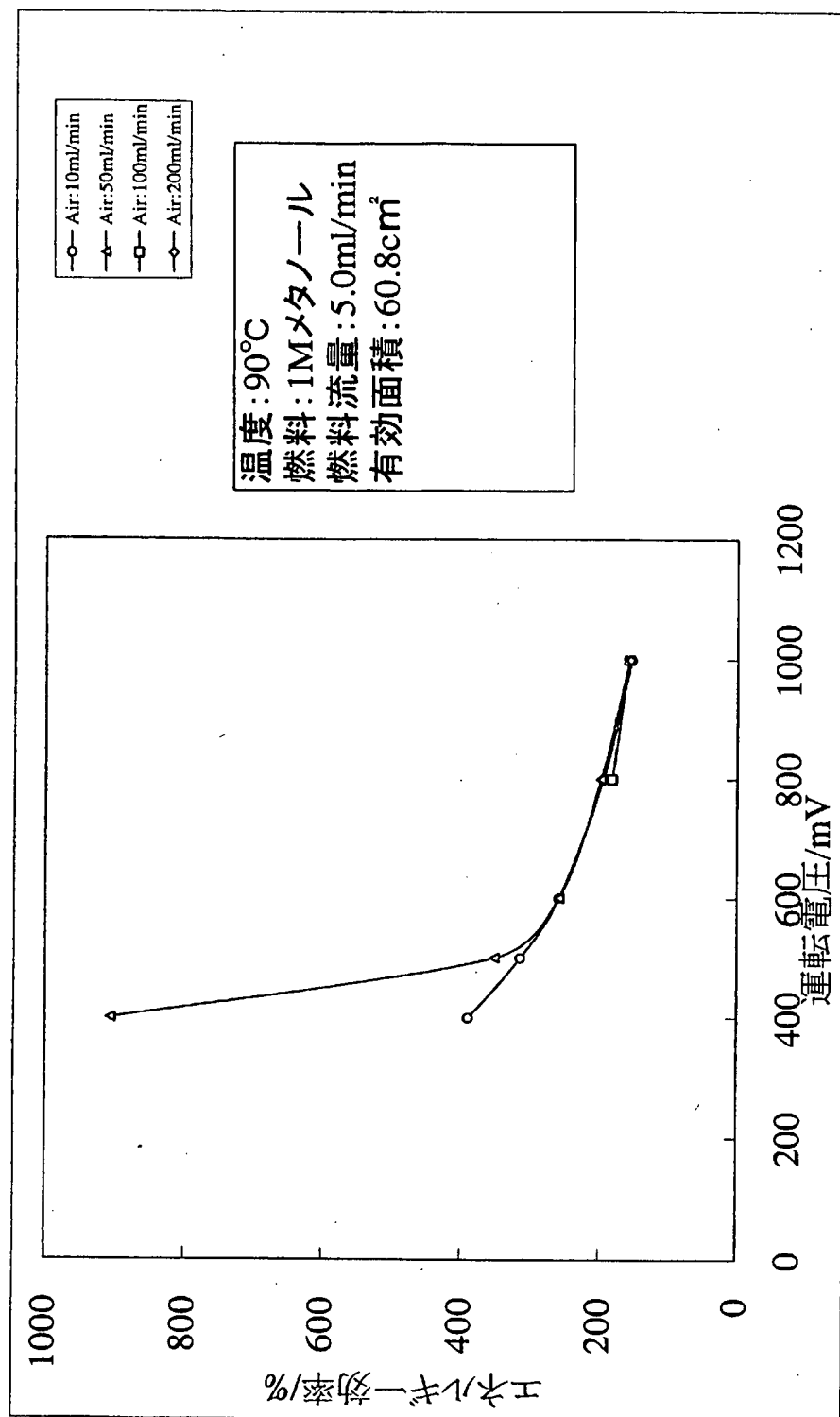
【図 5 3】



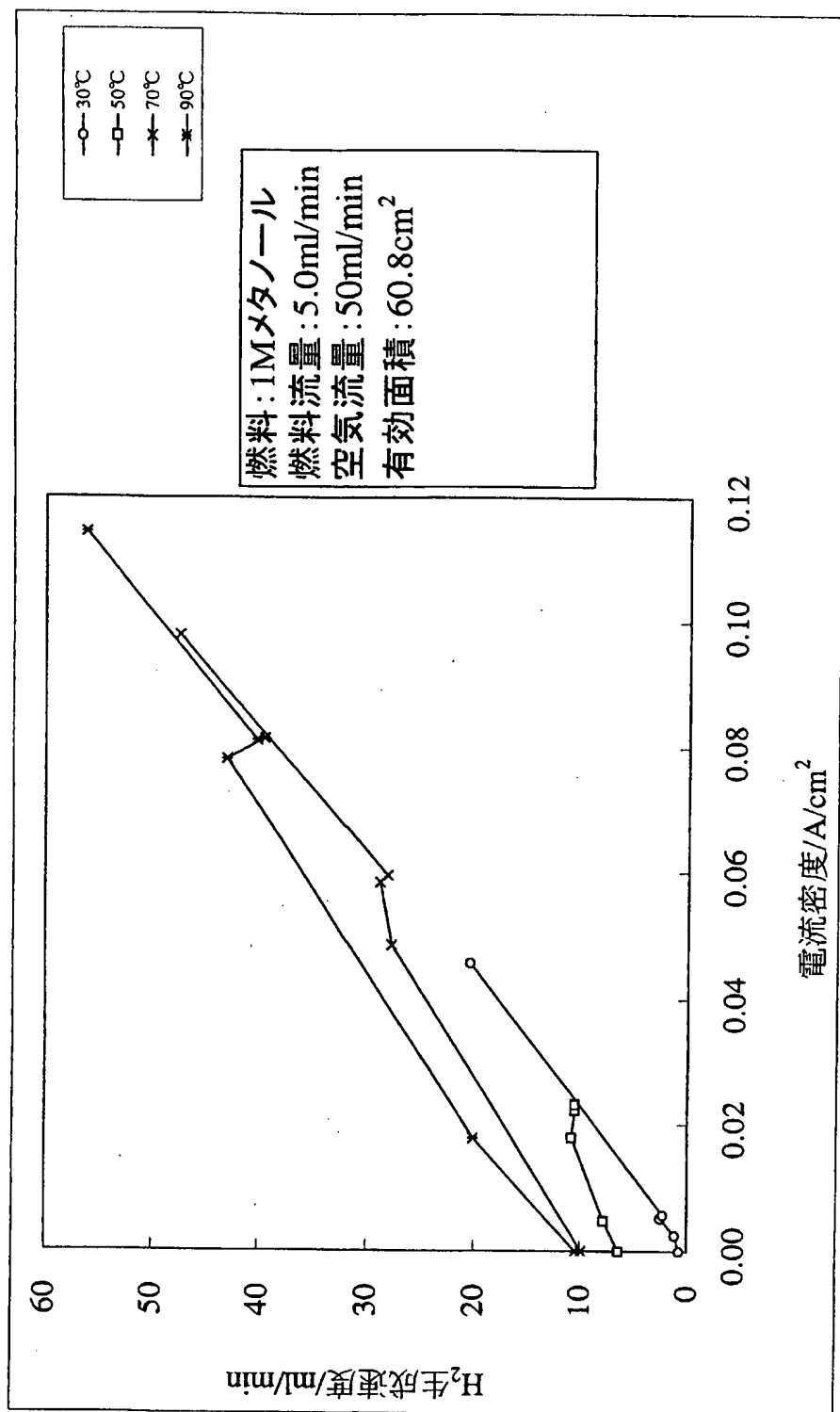
【図 5 4】



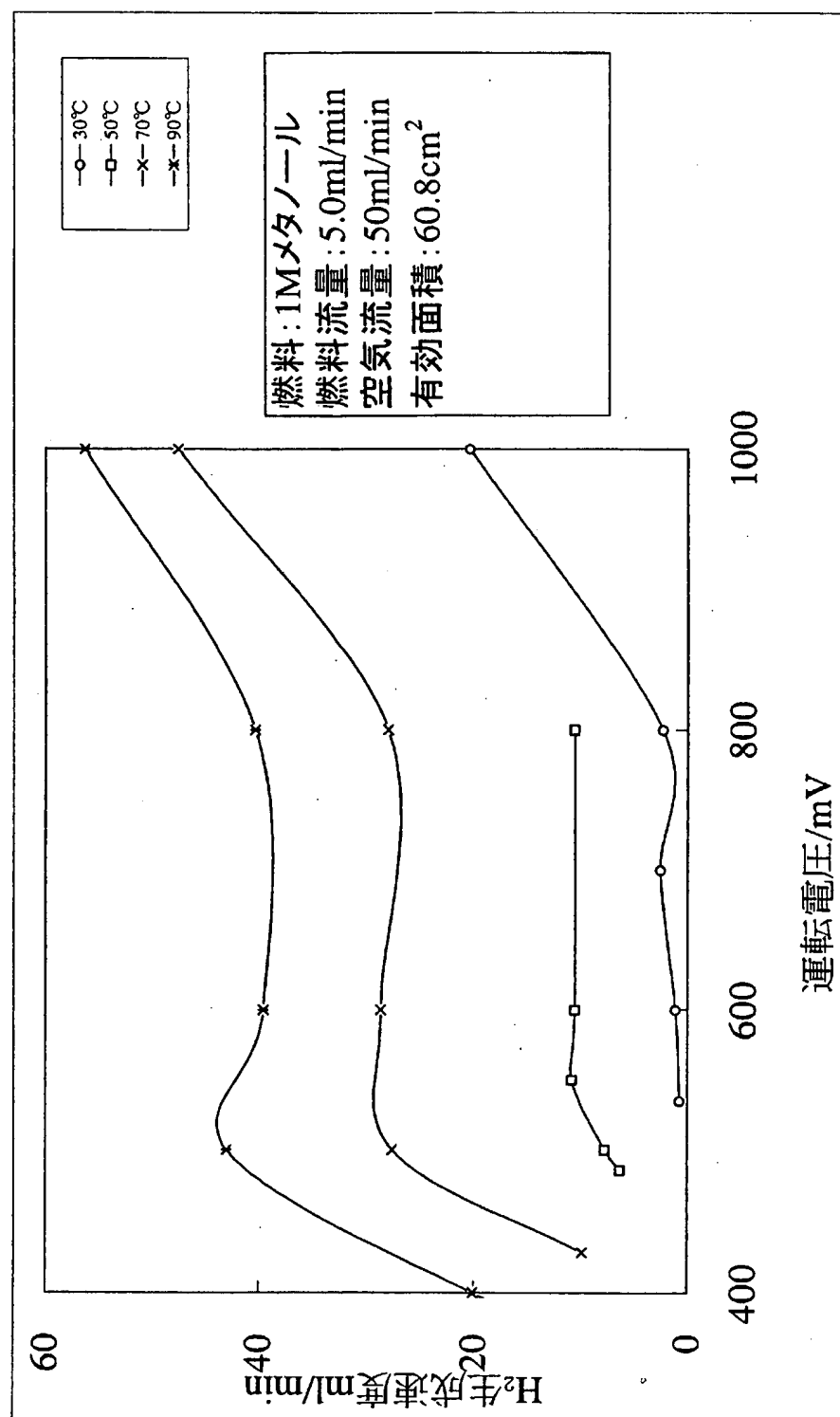
【図 5 5】



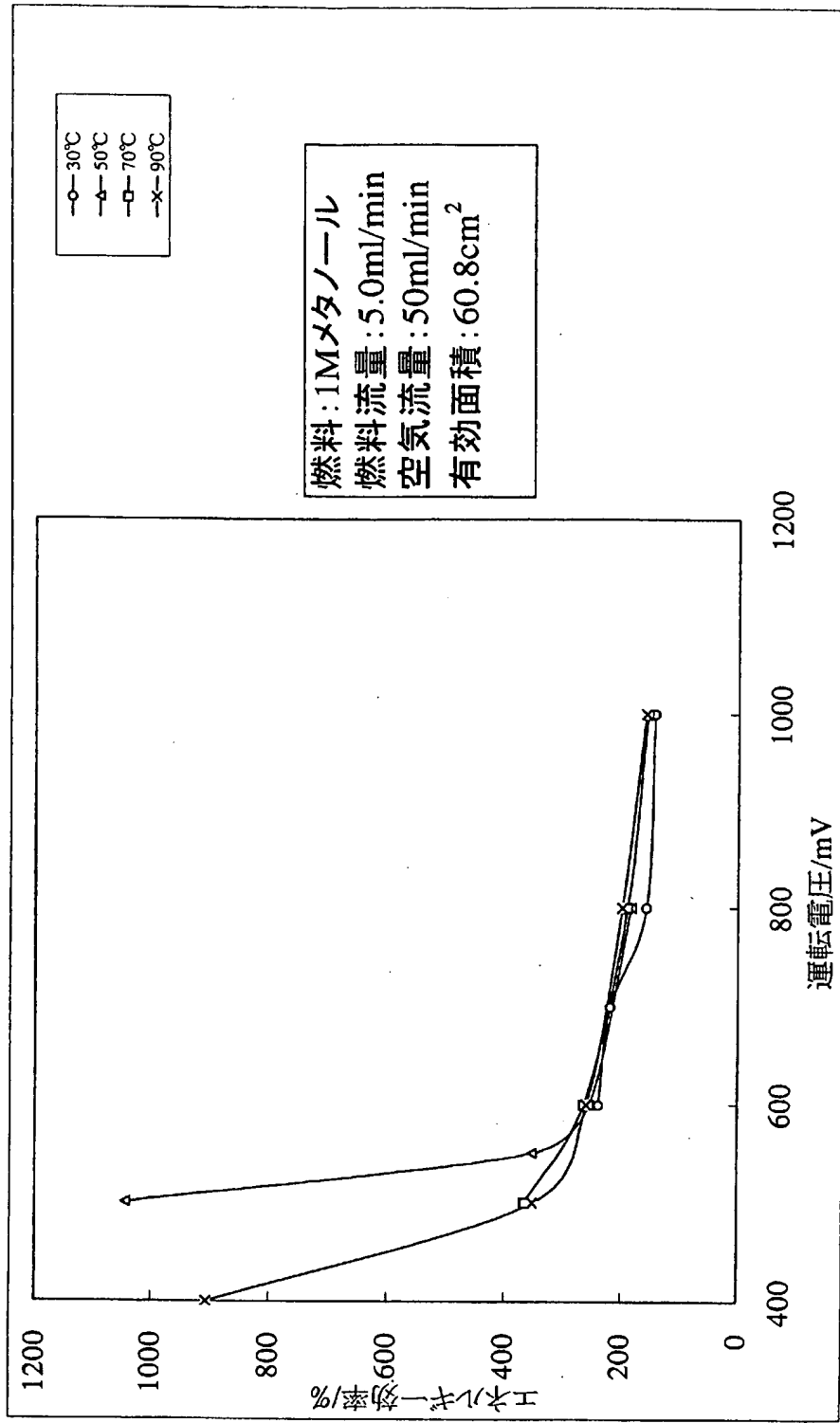
【図 5 6】



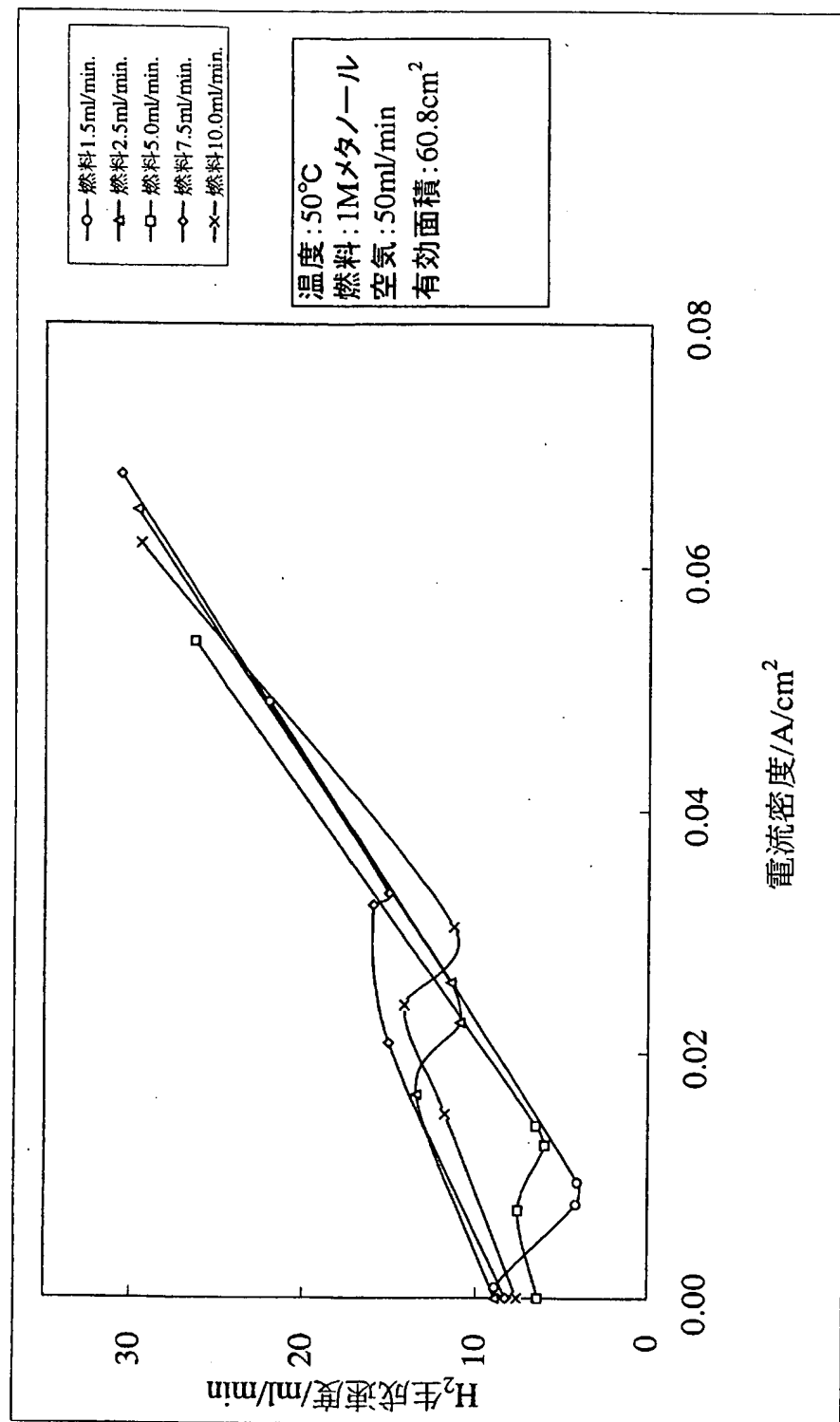
【図 5 7】

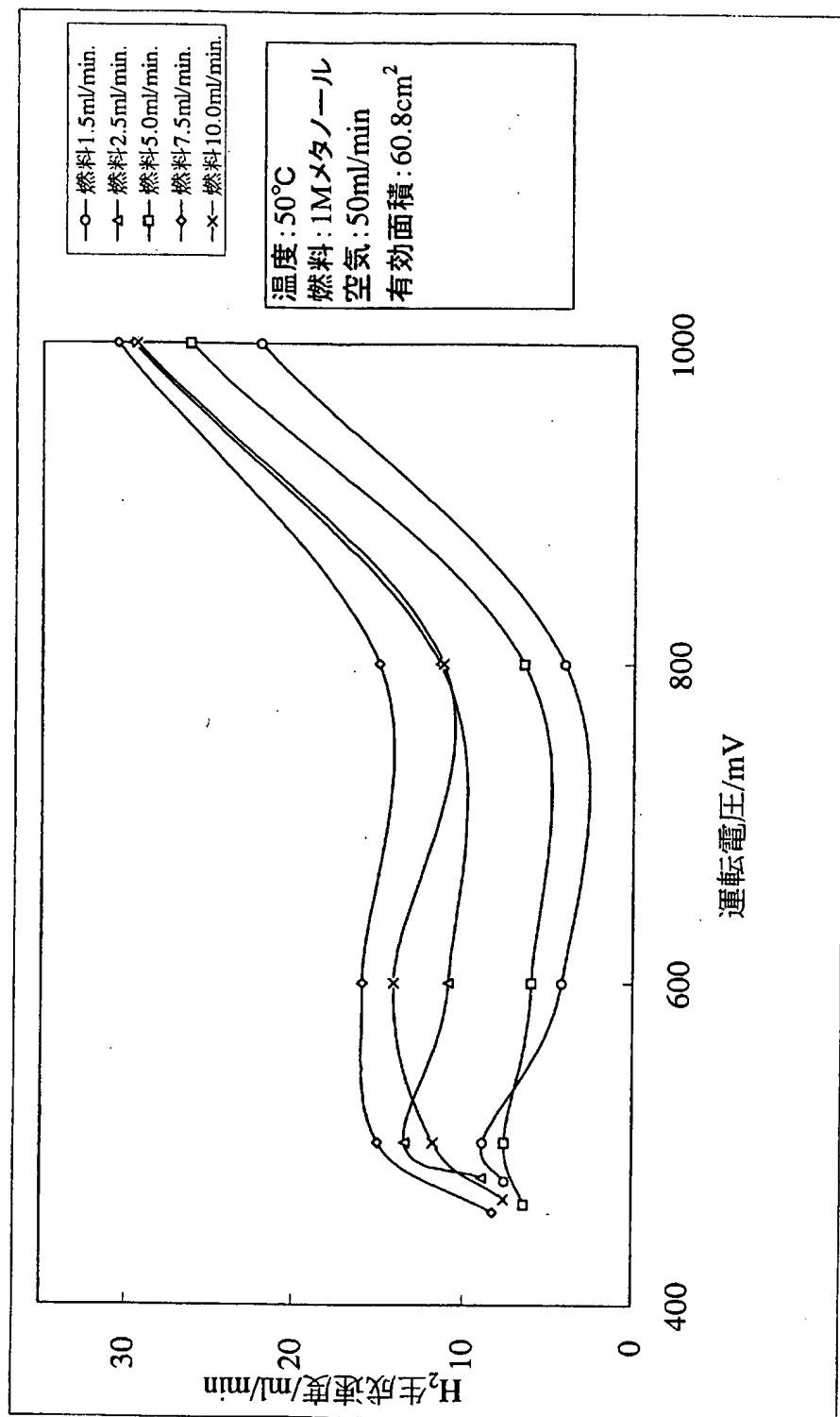


【図 5 8】

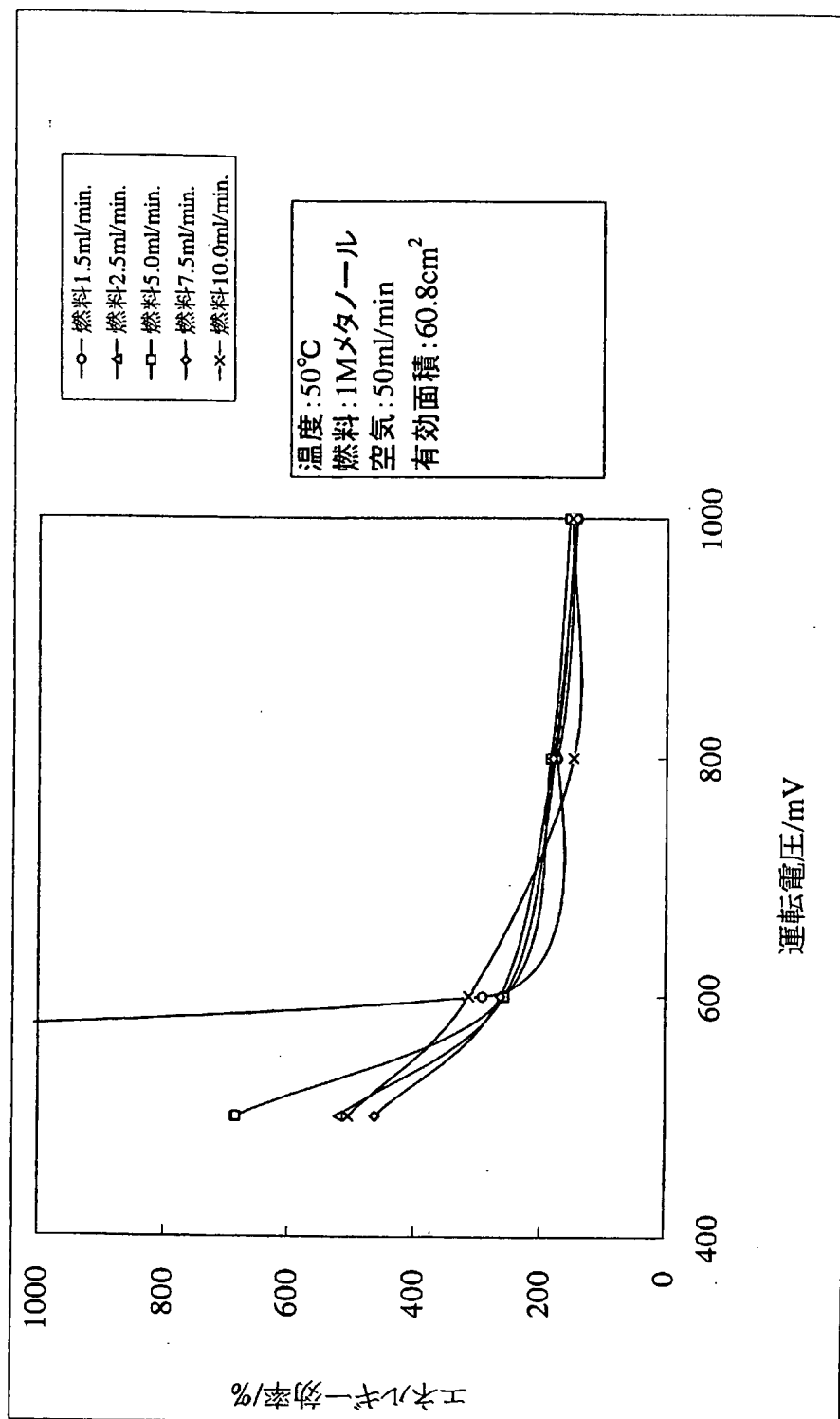


【図 5 9】

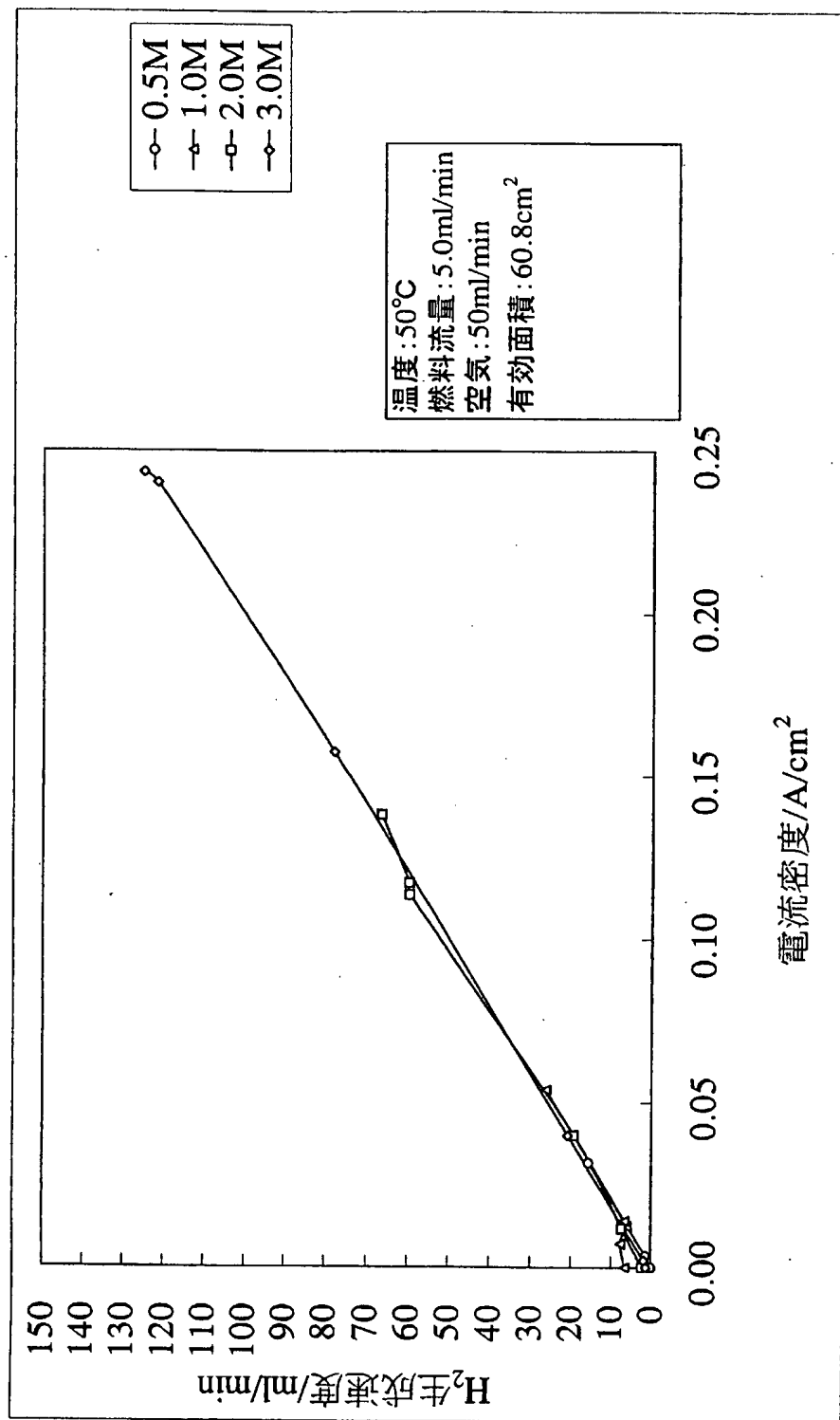




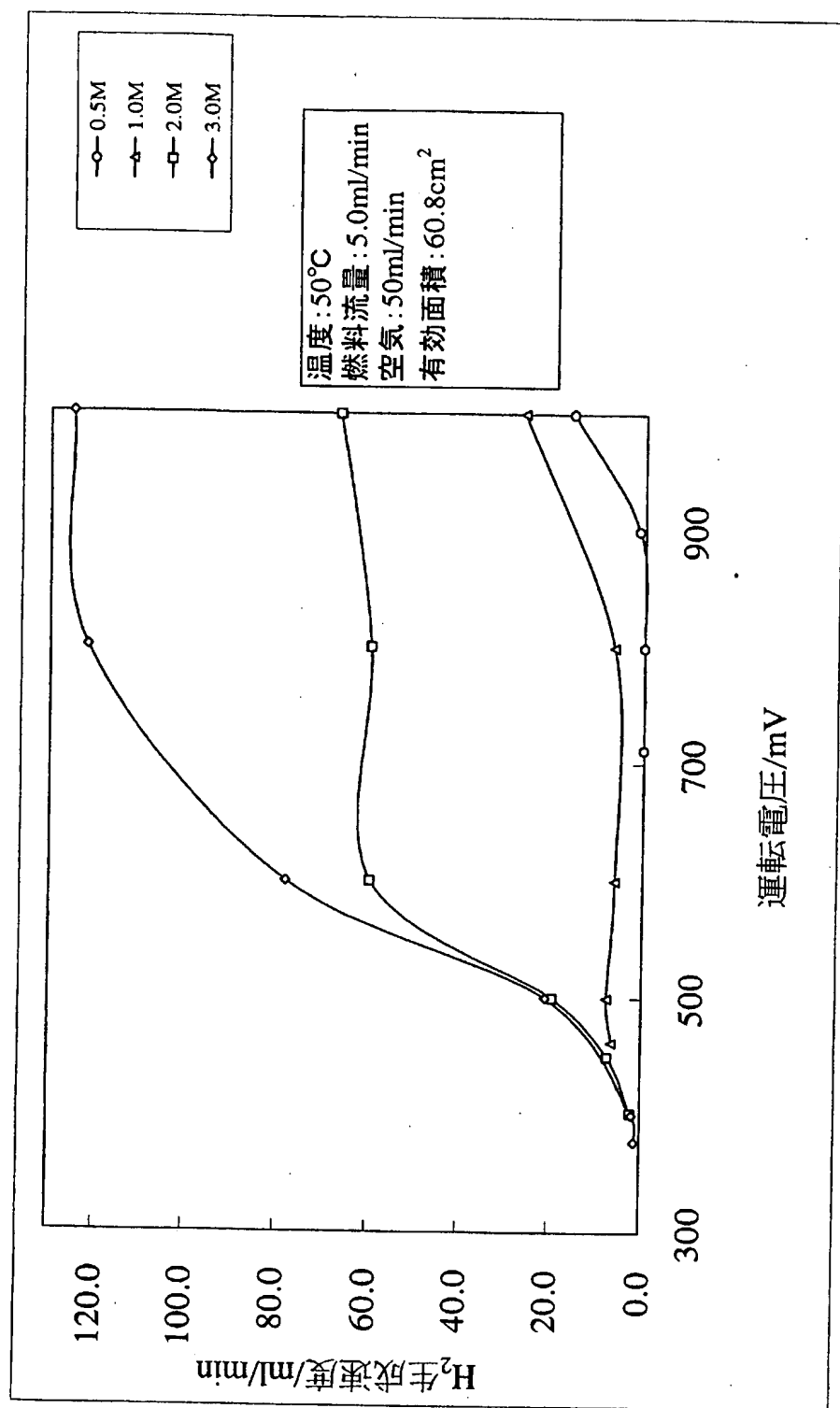
【図 6 1】



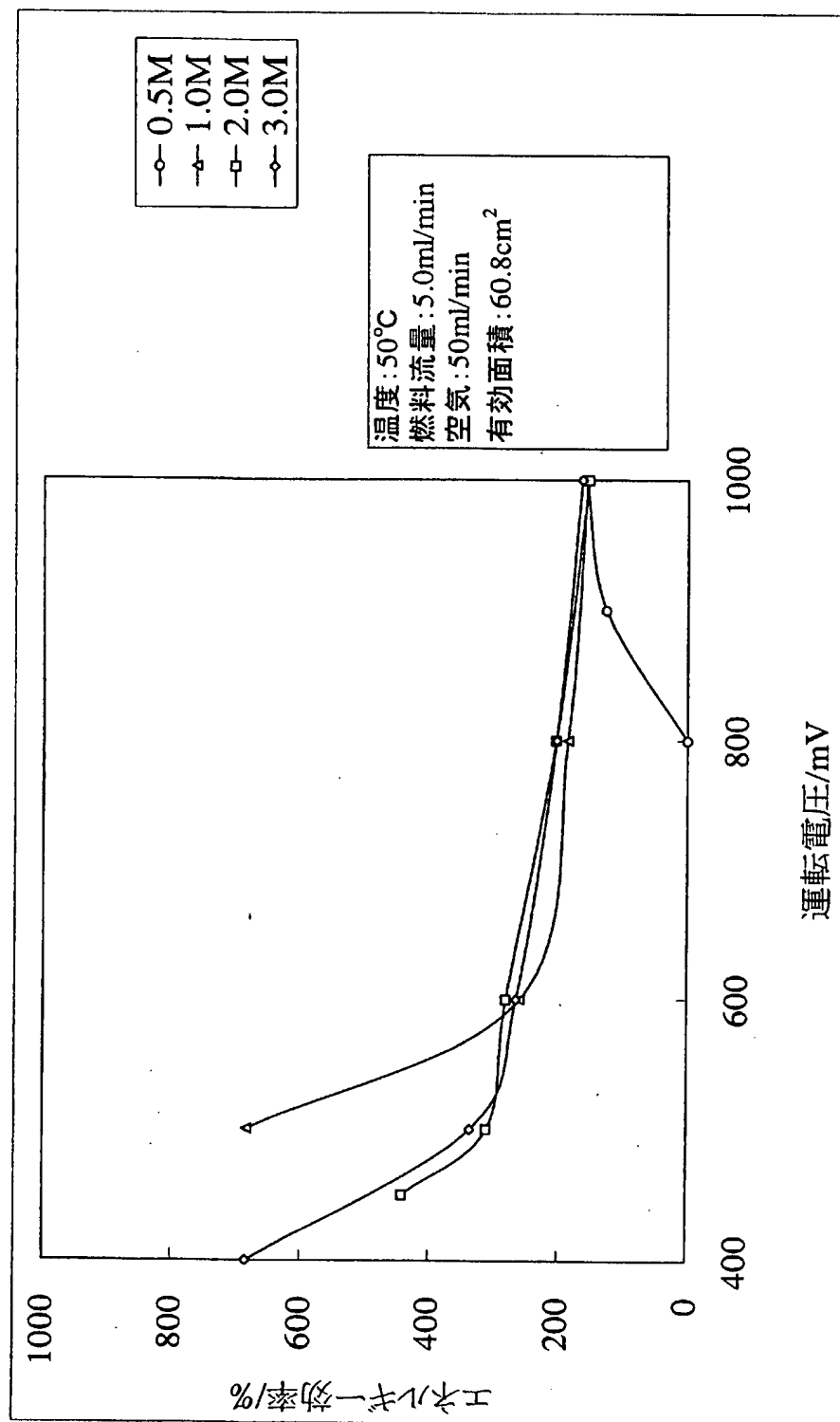
【图 6 2】



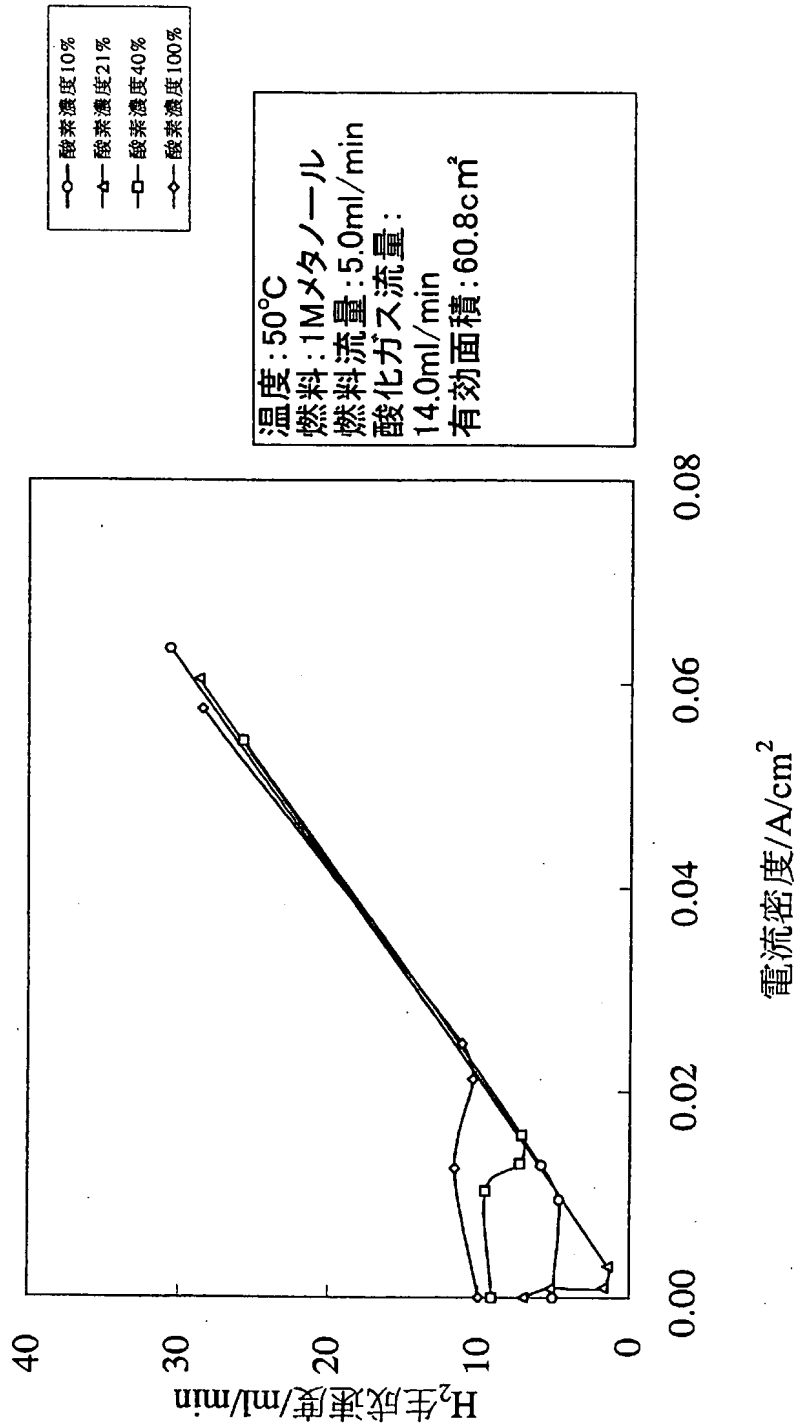
【图 6 3】



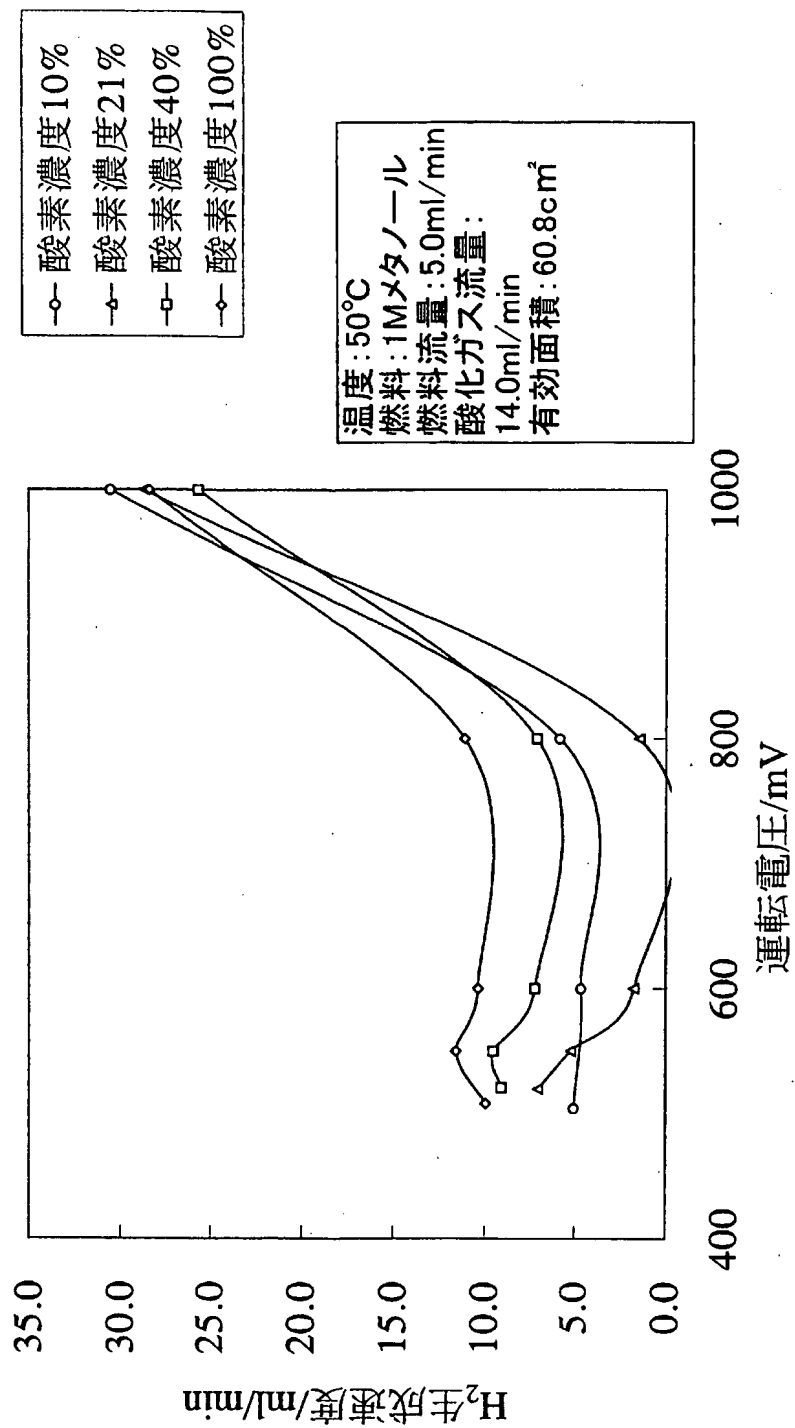
【図 6 4】



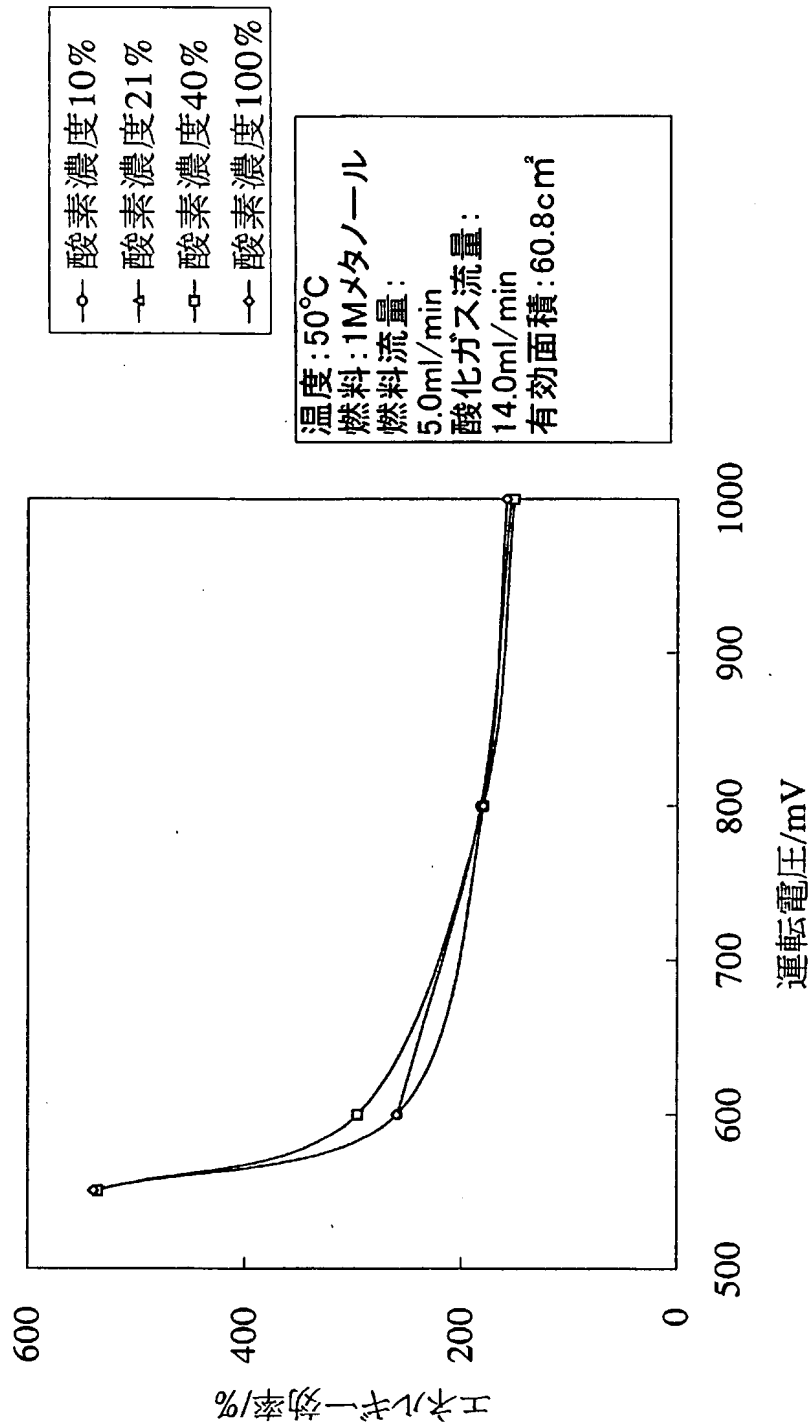
【図 6 5】



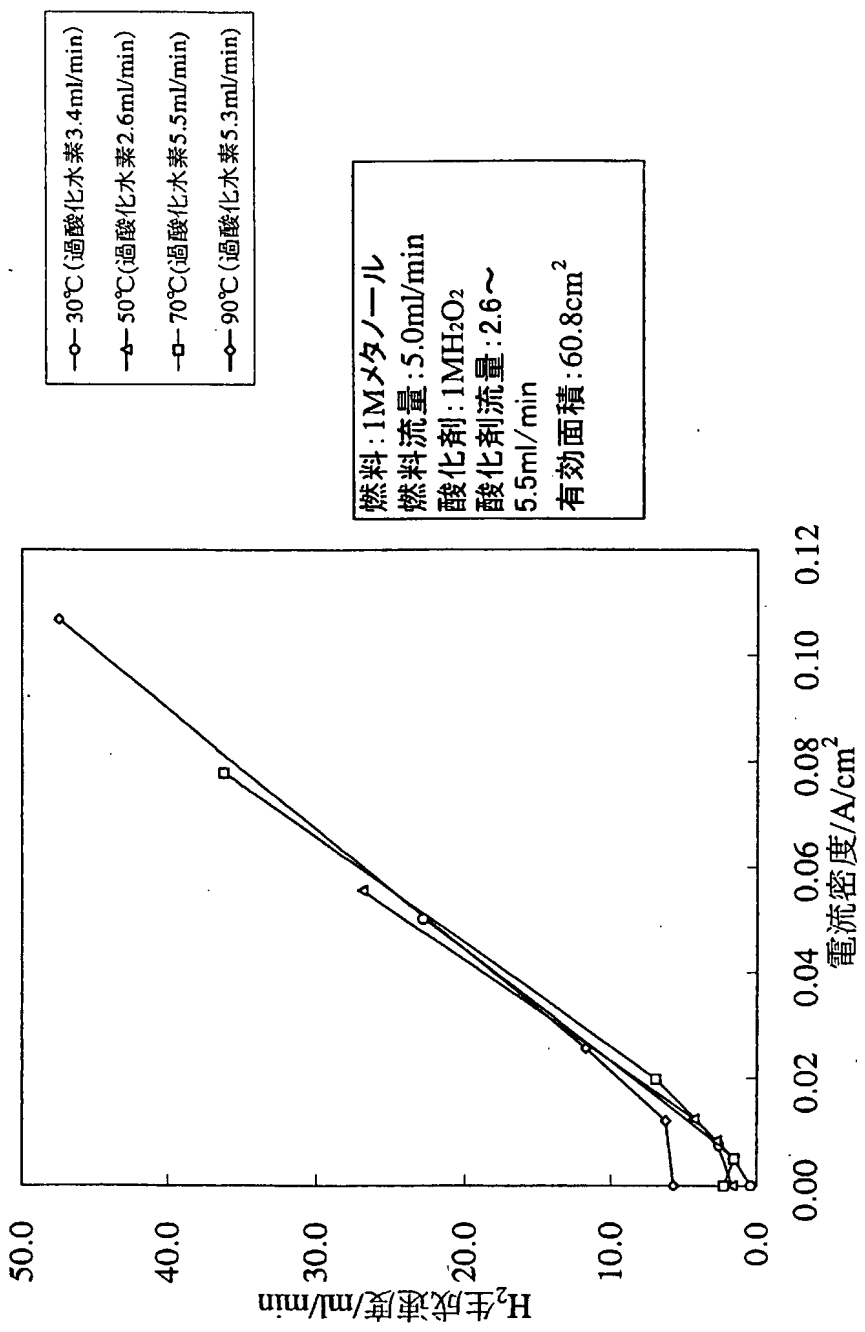
【図 6 6】



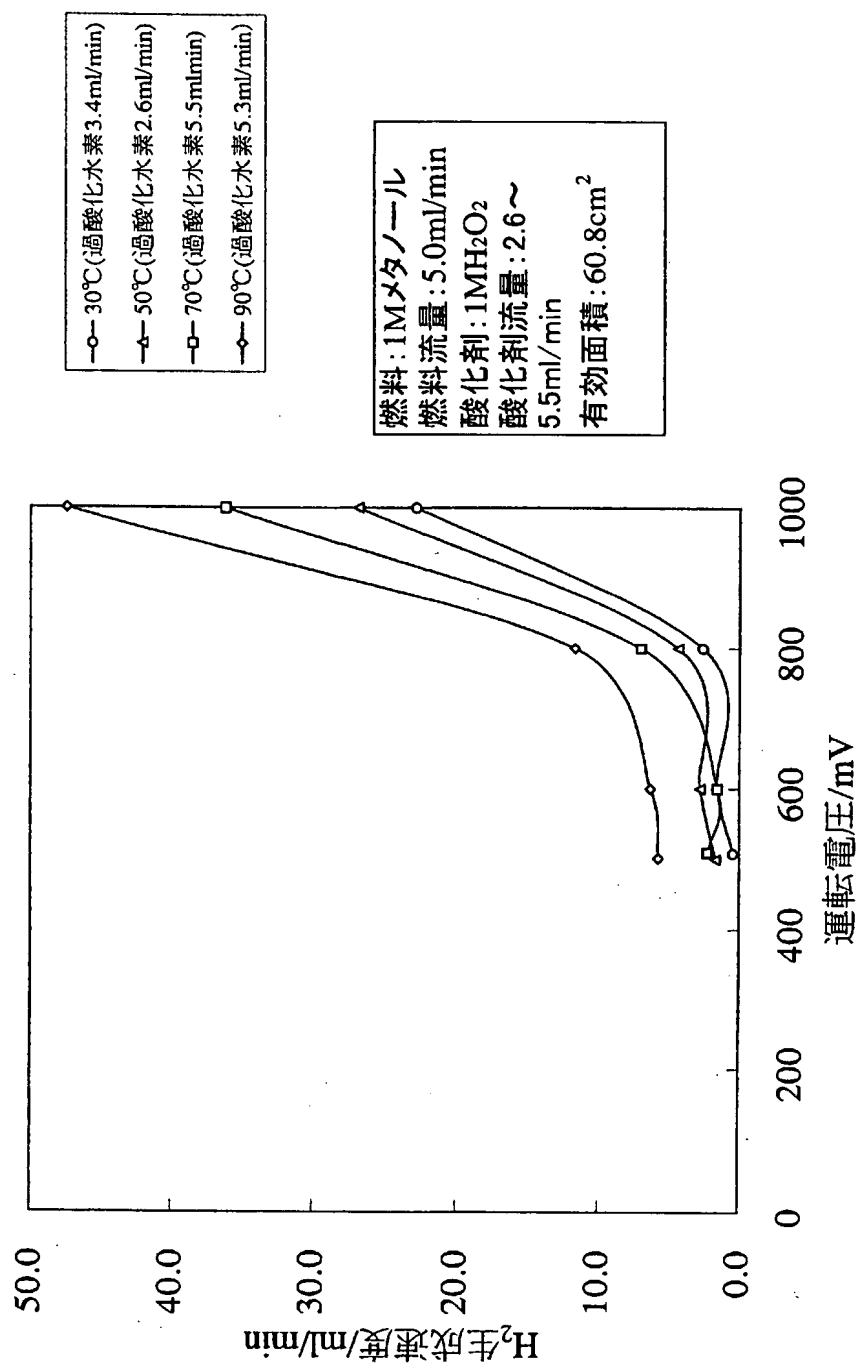
【図 6 7】



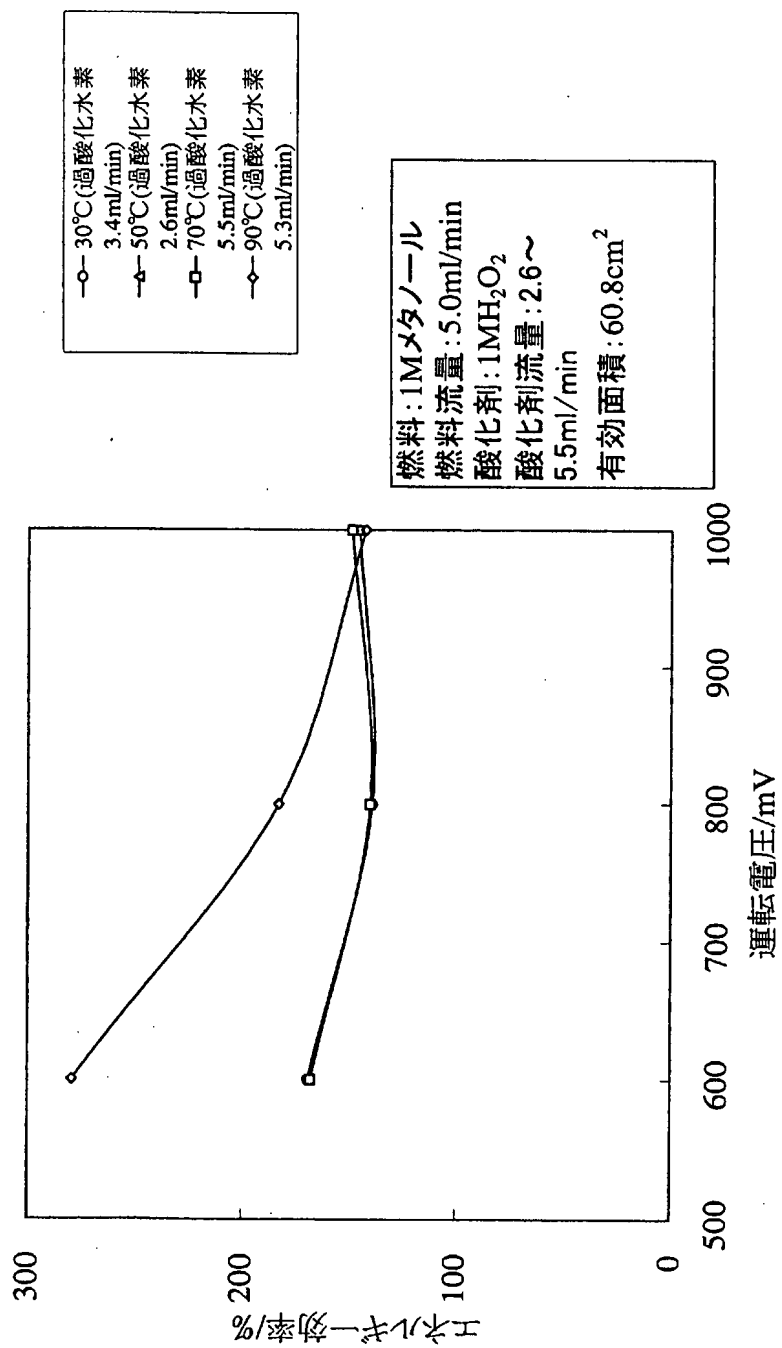
【図 6 8】



【図 6.9】



【図 7 0】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 燃料電池自動車に搭載した水素貯蔵容器に容易に水素を供給することができ、また、低温で水素を含むガスを製造することができ、しかも、大きな電気エネルギーを必要としない水素製造装置を使用した水素供給システムを提供する。

【解決手段】 燃料電池自動車に搭載した水素貯蔵容器に水素を供給する水素供給手段と、水素供給手段に供給するための水素を含むガスを製造する水素製造装置とを少なくとも備えてなる水素供給システムにおいて、水素製造装置が、有機物を含む燃料を分解して水素を含むガスを製造するものであり、隔膜、隔膜の一方の面に設けた燃料極、燃料極に有機物と水を含む燃料を供給する手段、隔膜の他方の面に設けた酸化極、酸化極に酸化剤を供給する手段、燃料極側から水素を含むガスを発生させて取り出す手段を備えてなることを特徴とする。(1)水素製造装置が、水素製造装置を構成する水素製造セルから外部に電気エネルギーを取り出す手段及び水素製造セルに外部から電気エネルギーを印加する手段を有しない開回路である場合、(2)水素製造装置が、燃料極を負極とし酸化極を正極として外部に電気エネルギーを取り出す手段を有する場合、(3)水素製造装置が、燃料極をカソードとし酸化極をアノードとして外部から電気エネルギーを印加する手段を有する場合がある。

【選択図】 図1

出願人履歴

0 0 0 0 0 6 6 8 8

19990702

住所変更

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
株式会社ユアサコーポレーション